



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**MODELO CINÉTICO DE LA EXPANSIÓN DE UN GAS IDEAL. SIMULACIÓN DE
DINÁMICA MOLECULAR.**

**Autor: Pablo González López
Tutor: Marco Antonio Gigosos Pérez
Año 2025**

Ese enjambre de ideas, ideotas, ideitas, idezuelas, pseudoideas e ideoides con que su padre le tiene asaeteado van despertándole ensueños... ¡Vaya un caleidoscopio que es el mundo! ...

Papá ¿por qué huelen las flores? ... Y «¿para qué atraen a los insectos?» ... «¡Vaya una ocurrencia que es el mundo!» ... ¡Qué de cosas pasan en el campo, y qué de cosas pasan en la calle!

—Unamuno, 1934. Amor y pedagogía.

A mi familia, pues sin ellos nunca habría llegado hasta aquí. Soy un jardín de todas las enseñanzas que plantaron esperando que algún día florecieran en mí.

Resumen

Este trabajo se centra en el estudio de la expansión adiabática de un gas ideal mediante algoritmos de dinámica molecular dirigida por eventos. Para ello estudiaremos bajo qué condiciones las simulaciones representan la realidad de un gas ideal, cuándo el proceso resulta cuasiestático y el motivo por el cual su temperatura varía. Todo esto lo haremos partiendo de los principios fundamentales de conservación de momento lineal y energía en colisiones binarias de partículas.

Abstract

This work focuses on the study of the adiabatic expansion of an ideal gas using event-driven molecular dynamics algorithms. To do this, we will study under what conditions the simulations represent the reality of an ideal gas, when the process is quasi-static and the reason why its temperature varies. We will do all this based on the fundamental principles of conservation of linear momentum and energy in binary particle collisions.

Índice general

1. Introducción	1
1.0.1. Estructura del trabajo	3
2. Dinámica Molecular	4
2.1. Leyes de conservación durante los eventos	4
2.1.1. Colisiones partícula-partícula	5
2.1.2. Colisiones partícula-pared	6
2.2. Predicción de eventos	8
2.2.1. Instante de colisión partícula-partícula	10
2.2.2. Instante de colisión partícula-pared	12
2.3. Programa utilizado	13
2.3.1. Iniciado	13
2.3.2. Listas de eventos	15
2.3.3. Resumen práctico	16
2.4. Conclusiones de las simulaciones. Problemas.	17
3. Gas ideal, ¿Gas de esferas de billar?	18
3.1. Ecuación de estado	19
3.2. Medida de las magnitudes termodinámicas	22
3.2.1. Ecuación energética. Temperatura	22
3.2.2. Presión	23
3.2.3. Volumen	24
3.3. Simulación. Verificación de la ecuación de estado	25
4. ¿Qué es un proceso adiabático?	27
4.1. Caso cuasiestático.	28
4.1.1. Resultados obtenidos	30
4.2. Caso no cuasiestático	33
4.2.1. Curva adiabática mediante algoritmo RK4. Resultados	37
5. Conclusiones finales del trabajo. Próximas vías de estudio.	40
A. Potencial de esferas duras	41
B. Eliminación de correlaciones	43
B.1. Estudio individual de la partícula	43
B.2. Generalización al sistema aislado	45
B.2.1. Estimación de las correlaciones	46
B.2.2. Discusión del error	48

ÍNDICE GENERAL

C. Sistema de unidades	51
C.1. Masa	51
C.2. Velocidad	51
C.3. Longitud	52
D. Coeficientes calorimétricos	53
E. Método de Runge-Kutta 4	56
F. Código	58

Capítulo 1

Introducción

Este trabajo estudia el enfriamiento de un gas en un proceso de expansión adiabática basándose exclusivamente en primeros principios de la dinámica, a través de simulaciones de dinámica molecular.

Las simulaciones en dinámica molecular calculan el movimiento de partículas individuales en modelos de sólidos, líquidos y gases. La idea clave aquí es *movimiento*, que es como cambian las posiciones, velocidades y orientaciones de las partículas tras sufrir colisiones, dispersiones y campos externos.

Realmente la dinámica molecular es la aplicación práctica del determinismo clásico. Según los deterministas clásicos (a veces presentado como determinismo fuerte) dado que ningún suceso es azaroso, el futuro es potencialmente predecible a partir del presente debido a la cadena causal que los conecta. Esto significa que a pesar de la aparente complejidad del mundo y su impredecibilidad práctica, el mundo evoluciona según ciertos principios y el azar es un fenómeno aparente.

Esta corriente de pensamiento tuvo su apogeo durante el siglo XVII, y obviamente llevó a la contraposición de estas leyes con las intervenciones divinas ¿Existían excepciones a las leyes que regían la evolución del universo? A excepción de *Descartes*, todos los filósofos europeos occidentales mantuvieron que Dios era capaz de violar las leyes a su antojo. Incluso *Isaac Newton* llegó a afirmar que la intervención divina sería necesaria para reformar el sistema Tierra-Sol debido a las inestabilidades, como un relojero que desempeña su papel sobre el cosmos. Sin embargo es a *Laplace* a quien se le atribuye la primera formulación rigurosa del determinismo clásico, resumida en su famosa cita:

Hemos de considerar el estado actual del universo como el efecto de su estado anterior y como la causa del que ha de seguirle. Una inteligencia que un momento determinado conociera todas las fuerzas que animan la naturaleza, así como la situación respectiva de los seres que la componen, si además fuera lo suficientemente amplia como para someter a análisis tales datos, podría abarcar en una sola fórmula los movimientos de los cuerpos más grandes del universo y los del átomo más ligero; nada le resultaría incierto y tanto el futuro como el pasado estarían presentes ante sus ojos.
-Pierre Simon, marqués de Laplace.

Hoy en día, esta 'inteligencia' a la que alude *Laplace* podría representarla un ordenador, mientras que la 'situación' podría darla un conjunto de condiciones iniciales de la simulación

y las 'fórmulas' vendrían dadas por las leyes de *Newton*. Esta línea de pensamiento, aunque a veces exitosa, resulta simplista. En el caso de que tal cosa pudiese ocurrir con simulaciones podríamos predecir el mercado, la distribución de incendios en la Sierra de la Culebra todos los veranos o cualquier fenómeno de bifurcación, hechos que a día de hoy resultan complejísimo. Y aunque quisiéramos, no podríamos inferir el conocimiento de otra inteligencia, independiente de la nuestra [Wolpert, 2008].

En contraposición a esto, algo que se podría pensar entonces es que realmente no existiese una necesidad real de la existencia de procesos físicos, más allá de un sentimiento nuestro, materia más del ámbito de la psicología que del proceso en sí mismo. Para buscar verdades necesarias sin apelar a lo divino, se deben entonces buscar *términos esenciales* o la naturaleza de las cosas; igualando la necesidad física con la metafísica. Aquí es donde surge el problema, pues verdaderamente esta metafísica no es lógica, y es complicada de entender.

Así las partículas de un gas o los fotones se comportan por sus naturalezas fundamentales. Si no lo hiciesen serían otras 'cosas'. Esto realmente puede llevar a suponer que dado que la realidad física es materia de la naturaleza de los objetos que la componen, entonces las manzanas caen por la gravedad, que es una fuerza producida por un campo gravitatorio; aquel que produce fuerzas. Una especie de *virtus dormitiva*.

Sin embargo, en algunos casos los resultados de una teoría permiten la explicación de ciertos fenómenos de forma independiente de estos términos esenciales, como resultado de una pérdida de información a lo largo de este proceso de reduccionismo¹. Una vez enmarcada en una cierta teoría es donde trabajan las simulaciones, completamente independientes de la experimentación aunque no excluyentes (contenidas dentro de la teoría). De esta forman proveen una alternativa al reduccionismo a la hora de modelizar un sistema.

Así el modelado puede surgir en cada nivel de la reducción². Por tanto mientras que el reduccionismo se centra en el análisis estructural, la simulación se centra en una clasificación conductual. Y esto es realmente lo que la enriquece, pues una explicación conductual de los elementos esenciales que forman una cierta teoría ayuda a fundamentarla y entenderla, confirmando por ejemplo fenómenos *a priori* entendidos como ontológicamente emergentes (o directamente, no entendidos).

Así por ejemplo en el caso de la cinética de gases en el marco de las leyes de *Newton*, una simulación de esferas duras nos permite medir la densidad de partículas, la temperatura y otros observables macroscópicos y confirmar que verifican la termodinámica dependiendo de ciertas jerarquías conductuales que establezcamos para ellas, como por ejemplo el valor de su radio en relación a las dimensiones del sistema o el tiempo a lo largo del cual efectuamos esas medidas. Así la simulación confirma un modelo reduccionista como el de Boltzmann apoyando sus hipótesis, como posteriormente se comprobó experimentalmente con medidas de efecto Doppler.

¹El reduccionismo consiste en tomar un sistema y reducirlo en subsistemas que toman formas más sencillas. A través de la reducción dentro de una teoría podemos explicar el sistema en términos de los subsistemas que lo forman.

²Un ejemplo podría ser la mesa de Eddington. Podemos concebirla como 5 elementos macroscópicos (cuatro patas y un tablón) con cierto color y propiedades mecánicas, o como un conjunto de moléculas altamente correlacionadas con espacio entre ellas y sin color. Bajo una cierta teoría podríamos unificar ambos niveles, siendo un caso claro de reduccionismo. Sin embargo hay que tener cuidado y ser escépticos de ambos casos, pues a nivel epistemológico la teoría más fundamental se basa en la contención de una teoría en otra.

A lo largo de este trabajo fin de grado estudiaremos cómo se estructura una simulación de dinámica molecular a partir de unos principios tan básicos como la conservación de la energía y del momento, así como los problemas que surgen al no poder representar esos *términos esenciales* de forma ideal en un ordenador.

1.0.1. Estructura del trabajo

Este trabajo puede verse como tres compartimentos con paredes porosas. El primero y más pragmático tiene como objetivo explicar cómo funciona una simulación de dinámica molecular y como aplicarla para que represente de la forma más verídica posible un *gas ideal*, con el fin último de entender *por qué se enfría a lo largo de una expansión adiabática*. A lo largo de este proceso tendremos que hacer una serie de concesiones, en pos de presentar este trabajo en un tiempo finito.

Eso nos lleva a la segunda parte. Dado que la única forma que tiene el sistema de alcanzar el equilibrio en un tiempo finito es a través de colisiones, es necesario que existan colisiones. Esto solo ocurrirá si las partículas pasan de ser puntuales que colisionan elásticamente a tener un *radio no nulo* y colisionar elásticamente. Es decir, un gas de 'bolas de billar'. Veremos cómo se manifiesta esta suposición necesaria en conceptos macroscópicos, como son el caso del calor específico o la ecuación de estado.

Caracterizadas las propiedades termodinámicas del sistema aislado con el que estamos trabajando, aplicaremos todo lo que sabemos para entender *la naturaleza de las expansiones adiabáticas*. Ahora una de las paredes se desplaza a una cierta velocidad c , de forma que las partículas que impactan sobre ella verán modificada su energía. A través de estas colisiones la temperatura del sistema varía en función de este cambio de volumen, describiendo una curva adiabática en el espacio de estados. Veremos que para que esto sea apreciable en un tiempo finito en nuestra simulación, es necesario que la velocidad de expansión no deba ser infinitesimal. En el último apartado del capítulo discutiremos qué consecuencias tendrá este requerimiento.

Capítulo 2

Dinámica Molecular

Como ya hemos dicho, las simulaciones de dinámica molecular simulan los movimientos de las partículas individuales en modelos de sólidos, líquidos y gases. Para poder trazar trayectorias es necesario apelar a la dinámica, quedando así implícito el fuerte carácter determinista en un inicio de este tipo de simulaciones. Por tanto antes de nada, es necesario revisar algunos conceptos fundamentales para el desarrollo. A lo largo de todos los procesos, la dinámica de la partícula N de nuestra simulación vendrá determinada por las leyes de *Newton*

$$m_o \ddot{\vec{x}}^i = \vec{F}_{externas} + \vec{F}_{paredes} + \sum_{j \neq i} \vec{F}^{ij} \quad (2.1)$$

donde el primer término del *rhs* corresponde a las fuerzas tanto por parte de campos externos como de las paredes sobre la partícula i y el tercer término a las fuerzas de interacción que ejercen el resto de partículas sobre la i . También es importante recalcar que dependiendo del tipo de fuerzas de interacción entre las partículas que incluyamos nuestro sistema exhibirá un comportamiento macroscópico diferente. Nuestro objetivo es reproducir los comportamientos macroscópicos que caracterizan a un gas ideal, que discutiremos en el capítulo 3.

Para ello nos vamos a basar en la gran intuición que tuvo *Boltzmann*, que fue capaz de reducir el concepto macroscópico de gas en partículas más pequeñas que lo componían. Así a través de colisiones elásticas el gas alcanzaba el equilibrio, manifestando sus propiedades macroscópicas como promedios estadísticos de magnitudes *dinámicas*.

En este caso, el primer término del *rhs* de (2.1) es nulo, pues estudiaremos el sistema aislado de campos externos como podrían ser el gravitatorio o el eléctrico. El segundo término exigiría también de modelización, pues dependiendo de la interacción con las paredes el sistema puede ser aislado o no. Dado que las partículas no van a ser puntuales, las fuerzas de interacción tendrán solo importancia cuando las partículas *solapen* entre ellas o con las paredes. Por tanto, en tanto en cuanto la partícula i no solape con una partícula o interaccione con las paredes, trazará trayectorias rectilíneas a velocidad constante. Por tanto conoceremos las trayectorias en todo momento salvo estos instantes de tiempo que a partir de ahora categorizaremos como *eventos*.

2.1. Leyes de conservación durante los eventos

Gracias a las la segunda ley conocemos la naturaleza de las trayectorias y cómo evoluciona el momento de las partículas a lo largo del tiempo. Representan la mayor parte de los puntos

de la trayectoria en el espacio de fases de la partícula i . Los puntos (q^i, p^i) que quedan por determinar son aquellos correspondientes a los *eventos*. Pueden ser de dos tipos: aquellos en los que la partícula i solape con otra partícula o aquellos que solape con una de las paredes.

2.1.1. Colisiones partícula-partícula

Ya hemos visto que la idea de *Boltzmann* consistía en ver el gas ideal como un conjunto de partículas puntuales colisionando elásticamente a pares. De los cursos más elementales de mecánica ya sabemos que en una colisión elástica existen dos magnitudes conservadas: energía y momento lineal. Por tanto si medimos energía y momento del sistema completo en algún sistema de referencia inercial antes y después de la colisión, las magnitudes no deberían haber cambiado. Veamos como aplicar estas reglas de conservación.

Dado que el momento total se conserva en el proceso de colisión, dos partículas intercambian una cierta cantidad de momento¹ que denotaremos por $\Delta\vec{p}$. Así, de la conservación del momento lineal se deriva que si la partícula i obtiene un momento $\Delta\vec{p}$ necesariamente la partícula j recibe un momento $-\Delta\vec{p}$. Dado que la energía se debe conservar, $\Delta\vec{p}$ deberá satisfacer

$$\frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m_0} + \frac{\|\vec{p}_j\|^2}{2m_0} = \frac{\|\vec{p}_i + \Delta\vec{p}\|^2}{2m_0} + \frac{\|\vec{p}_j - \Delta\vec{p}\|^2}{2m_0} \quad (2.2)$$

Para obtener el valor de $\Delta\vec{p}$ necesitamos especificar la dirección del vector, o al menos dos ecuaciones más que nos permitan resolver de forma única el sistema para $\Delta\vec{p}$. Aunque puede demostrarse analíticamente, de forma heurística podemos esperar que el valor del momento intercambiado a lo largo de la colisión *estará dirigido en la recta que une ambos centros*. Esto ocurre porque ambas partículas están en contacto a través de un único punto (sean esferas o partículas puntuales), y puesto que ambas son rígidas, los centros de ambas quedan conectadas a través de *un único punto* de aplicación de aplicación de fuerza. Así

$$\Delta\vec{p} = \|\Delta\vec{p}\| \hat{r}_{ij} \quad \text{siendo} \quad \hat{r}_{ij} = \frac{\vec{x}_i - \vec{x}_j}{\|\vec{x}_i - \vec{x}_j\|} \quad (2.3)$$

Así el sistema de ecuaciones que forman la ecuación (2.2) y (2.3) nos permiten calcular el cambio de momento que sufren ambas partículas después de una colisión. Si resolvemos el sistema obtenemos que el valor del momento intercambiado en la colisión es

$$\Delta\vec{p} = -2 [(\vec{p}_i - \vec{p}_j) \cdot \hat{r}_{ij}] \hat{r}_{ij} \quad (2.4)$$

Por tanto los momentos lineales con los que emergen las partículas quedan ya perfectamente determinados, pues:

$$\begin{cases} \vec{p}'_i = \vec{p}_i - [(\vec{p}_i - \vec{p}_j) \cdot \hat{r}_{ij}] \hat{r}_{ij} \\ \vec{p}'_j = \vec{p}_j + [(\vec{p}_i - \vec{p}_j) \cdot \hat{r}_{ij}] \hat{r}_{ij} \end{cases} \quad (2.5)$$

Las ecuaciones son invariantes bajo el intercambio de índices. Esto es completamente compatible con la relatividad galileana, pues cambiar la partícula i por la j equivaldría a asumir que la partícula j es el blanco que obtiene la cantidad de momento $\Delta\vec{p}$ y la i el proyectil, obteniendo la cantidad de momento $-\Delta\vec{p}$.

¹Esta forma sencilla y clara de obtener los momentos lineales después de una colisión, está tomada de [Chang, 2018].

Vemos que si representásemos el módulo del momento lineal de la partícula i a lo largo del tiempo, obtendríamos discontinuidades en los instantes de tiempos en los que se produce una colisión.² Estas discontinuidades no generan problemas a la hora de estudiar el espacio de fases, pues inducir transformaciones sucesivas del tipo (2.5) sobre el espacio de fases preserva las ecuaciones de *Hamilton*, pues son transformaciones canónicas.

La fórmula (2.5) representa la parte fundamental de lo que vamos a estudiar. Y es que en su interior guarda más información de la que pueda parecer *a priori*. Para empezar vemos que el momento con el que emerge la partícula i mantiene la memoria de su velocidad pasada, pero la velocidad que tenía en la dirección de la recta de centros es totalmente eliminada. Este hecho provoca un *mixing* que permite alcanzar al gas la independencia estadística de sus grados de libertad que requiere la distribución de *Maxwell-Boltzmann*.

En resumidas cuentas, al comenzar una simulación sorteamos las condiciones iniciales de las partículas de una forma compatible con las ligaduras del sistema (energía y momento). El problema es que efectuar una medida en un tiempo muy cercano a la inicialización produce un sesgo en el observable que estamos midiendo, desde que no existe absoluta independencia estadística del sistema con respecto al punto de partida, que nosotros hemos elegido arbitrariamente. A medida que se suceden los distintos eventos del tipo (2.5), hay una mezcla de las distintas condiciones iniciales; así como un *croupier* baraja las cartas al empezar una partida de *Blackjack*.

Esto es lo que podemos identificar con equilibrio termodinámico, de acuerdo a la idea de *Boltzmann* del caos molecular. Así, la única vía que tienen las partículas de lograr esta independencia con respecto a las condiciones iniciales es mediante este mecanismo de colisiones binarias. El lector interesado en la dependencia de estas correlaciones puede acudir al Apéndice B.

2.1.2. Colisiones partícula-pared

Introducido el modelo de gas por parte de *Boltzmann* ahora nos falta incluir un modelo de las paredes. Como tal, en general no es necesario incluir una descripción de la pared, desde que no estamos interesados en su estado a lo largo del tiempo. Por tanto desde que no tenemos la necesidad de obtener información de ella nos basta con una descripción en términos de sus tendencias y nuestras creencias disposicionales.

Dado que queremos representar la expansión adiabática de un gas ideal, en tanto en cuanto la pared esté fija la interacción deberá conservar *energía* y *momento*. A su vez las paredes deben resultar confinantes, de forma que su trabajo se reduzca a mantener las partículas en un cierto volumen delimitado por ellas. No necesitamos entrar en qué realmente las crea, simplemente existen y tienen la disposición de actuar así.

Fijar las paredes ya nos delimita el recorrido que pueden hacer las partículas sobre el espacio de fases, dado el carácter confinante de las paredes. Esto nos permitirá definir la magnitud macroscópica que entendemos por volumen. Ahora bien, tenemos en nuestro sistema dos tipos de paredes, cinco fijas y una móvil: a partir de ahora el gas se ajustará de

²El lector interesado puede acudir al Apéndice A si quiere ver un análisis un poco más profundo de estas discontinuidades.

forma espontánea a esa forma, un paralelepípedo.

Por clarificar las operaciones, solo tendremos en cuenta la componente de la velocidad normal a la pared³, sin pérdida de generalidad. Supongamos que la pared se desplaza a una cierta velocidad que denotaremos por c y tiene una cierta masa M . A lo largo de la interacción, la energía total (pared y partícula) se conservará, por tanto

$$\frac{1}{2}m_0v_i^2 + \frac{1}{2}Mc^2 = \frac{1}{2}m_0v_i'^2 + \frac{1}{2}Mc'^2 \quad (2.6)$$

Por otro lado también se conservará el momento lineal a lo largo de esa dirección, es decir

$$m_0v_i + Mc = m_0v_i' + Mc' \quad (2.7)$$

Hasta aquí nada nuevo. Estas ecuaciones son exactamente iguales que en el caso de una colisión de dos partículas de masas distintas en una dimensión. Si invertimos las ecuaciones llegamos a

$$\begin{cases} v_i' = [-v_i (1 - m/M + 2c)] \left(\frac{M}{m+M} \right) \\ c' = [2 \frac{m}{M}v_i + c (1 - m/M)] \left(\frac{M}{m+M} \right) \end{cases} \quad (2.8)$$

Aquí claramente hay dos partes. La primera será aquella parte de la energía que se mantenga en el sistema, y la segunda aquella energía que es transmitida a la pared. Dado que la pared en nuestro caso es un concepto macroscópico, la masa de las partículas será despreciable frente a la suya. Esto se traduce en que la energía cinética de la pared después del evento no cambia apreciablemente. Si tomamos el límite ($M \rightarrow \infty$) llegamos a

$$\begin{cases} v_i' = 2c - v_i \\ c' = c \end{cases} \quad (2.9)$$

Es importante tener en cuenta que al tomar este límite estamos perdiendo información de ciertos procesos que podrían resultar emergentes, pero que no nos interesan. Desde que la pared tiene masa infinita, cada interacción con las partículas conservará su momento, permitiéndonos separarla de la dinámica del resto de partículas. Esto significa que la pared no detendrá su avance nunca, fijadas unas condiciones iniciales de posición y momento su posición futura estará completamente determinada. Así el gas nunca podrá alcanzar el equilibrio mecánico, como sería el caso de una fuerza que actuase de tal forma que mantuviese la pared en constante movimiento rectilíneo uniforme.

Por otro lado, desde el punto de vista de las partículas que colisionan con la pared móvil, estas pueden perder o ganar energía dependiendo de su estado de movimiento relativo con la pared. Si por ejemplo la pared se desplaza de tal forma que el volumen de la caja aumente, si la colisión llegase a ocurrir y tuviesen la velocidad suficiente; su velocidad inmediatamente posterior al evento sería menor, reduciendo su energía cinética. En el caso de que las velocidades de la partícula y la pared tuviesen signos opuestos, ocurriría algo similar, pero en este caso el cambio de energía cinética de la partícula sería positivo, aumentando su energía cinética.

En el caso de que la pared resultase inmóvil, basta con sustituir en las ecuaciones (2.9) la condición $c = 0$, y la interacción simplemente se reduciría a una ley de reflexión que

³Esto corresponderá a la componente i , que será cada una de las componentes de la velocidad en cada uno de los vectores de la base canónica, dado que las paredes las situaremos a lo largo de los distintos planos cartesianos.

conserva la energía cinética de la partícula.

A través de este modelo sencillo de pared, vemos que en cada evento la energía cambia de acuerdo al tipo de movimiento que fijemos inicialmente. Así a través de este tipo de interacciones podemos identificar toda pared móvil en nuestro sistema con una pared *diaer-gónica*, es decir, que permite intercambiar energía al gas con el entorno a través de trabajo mecánico⁴. En cambio, las interacciones con las paredes fijas ($c = 0$) resultan en la conservación de la energía cinética de la partícula, de forma que las podemos identificar con paredes *adiabáticas*.

2.2. Predicción de eventos

Gracias a las leyes de *Newton*, fuimos capaces de caracterizar la trayectoria de las partículas a lo largo de la mayor parte del tiempo de simulación, pues trazan trayectorias rectilíneas a velocidad constante. Sin embargo nos topamos con ciertos instantes de tiempo en los que los elementos de nuestro sistema *solapaban*, ya sea entre las mismas partículas o con las paredes. A estos instantes de tiempo los llamamos *eventos*, y dedujimos de las leyes de conservación a lo largo de los mismos cómo cambiaban sus trayectorias justo en el instante posterior del evento.

Si nosotros quisiésemos representar la trayectoria de un sistema de digamos, N partículas; una primera idea para trazar sus trayectorias a lo largo del espacio de fases podría ser la siguiente:

1. Asignamos a todas las partículas un conjunto de condiciones iniciales (posiciones y momentos) y fijamos un parámetro que nos cuantifique la resolución temporal, Δt . Esto representará nuestra medida de paso, que estaría conectado físicamente con el periodo de muestreo de nuestro 'medidor de propiedades dinámicas de partículas'.
2. Aumentamos el tiempo en un Δt .
3. Comprobamos si alguna de las partículas sufre algún evento a través de la condición de que no pueden solapar con ningún elemento del sistema. En caso de que solapen aplicamos (2.5) o (2.9) dependiendo del tipo de evento que sea.
4. Volvemos al punto 2 y repetimos hasta que el tiempo de la simulación supere el que nosotros queramos.

Este funcional es perfectamente válido y podría representar las trayectorias de las partículas de una forma adecuada. Sin embargo tiene una serie de inconvenientes. El primero es su complejidad algorítmica, pues el paso 3 implicaría comprobar si todos los pares de partículas solapan o no, hecho que requeriría de un total de unas N^2 operaciones, un escalado muy costoso si requerimos un número de partículas grande. Un segundo inconveniente sería la precisión al medir los eventos, pues ya vimos en el Apéndice A que necesitamos suponer que la interacción es prácticamente instantánea, por tanto si nuestra resolución temporal no es muy alta es muy posible que algunas colisiones pasen desapercibidas y nunca lleguen

⁴A trabajo mecánico en este contexto nos referimos a toda aquella forma de energía que venga dada por la integral de circulación de una fuerza a lo largo de un cierto recorrido. Nosotros no necesitamos especificar esa fuerza, simplemente es aquella que se opondrá a la presión ejercida por el gas a lo largo del tiempo de forma que la primera ley de *Newton* aplicada al movimiento de la pared se verifique.

a ocurrir, ésto es, que las partículas se atraviesen sin llegar a colisionar.

Aquí ya podemos entrever uno de los mayores problemas que nos surgirá: en el caso de tener partículas puntuales, independientemente de la resolución temporal que tengamos, es altamente improbable que observemos un evento. Esto ocurre porque el instante de solapamiento debería coincidir necesariamente con un múltiplo entero de nuestra resolución temporal. Si el número de partículas es muy grande ($\sim 10^{23}$) esto podría llegar a ocurrir, sin embargo para números tan altos completar el paso 3 llevaría un tiempo de cómputo para nuestro ordenador impensable.

Por tanto, debido a la finitud de la memoria de nuestro ordenador no tendríamos otra opción que suponer un radio finito⁵ para las partículas, hecho que nos lleva al tercer problema. Fijo nuestro paso Δt , ahora la condición de solapamiento entre las partículas i y j se convierte en

$$\|\vec{x}_i - \vec{x}_j\| < 2R \quad (2.10)$$

Ahora bien, dado que el paso del tiempo es siempre el mismo (múltiplos enteros de Δt), tendremos que tomar un valor pequeño para que las partículas no se atraviesen sin interactuar. Sin embargo, tampoco puede ser excesivamente pequeño, dado que si lo es puede llevar a que dos partículas colisionen más de una vez, al mantenerse la condición de solapamiento (2.10) en dos instantes de tiempos sucesivos.

Esto dependería de la velocidad relativa de las partículas a lo largo del eje de centros en relación al cociente entre las distancias de su centro de masas y la escala temporal, de tal forma que si los centros no tienen suficiente tiempo para alejarse en un Δt la condición (2.10) se mantiene. Visualmente lo podríamos ver como que las partículas se quedan enganchadas, aplicando a cada instante sucesivo de tiempo las ecuaciones (2.5) o (2.9) hasta que finalmente se desenganchan. Esto claramente no representaría una colisión elástica *físicamente aceptable*, y cambiaría sensiblemente las futuras trayectorias de las partículas dado el carácter complejo del sistema.

Vistos los problemas de este primer algoritmo, podemos aprender de los errores. Tenemos que intentar reducir el número de comprobaciones para verificar (2.10) a lo largo del tiempo y tenemos que tener mucho cuidado a la hora de tomar una discretización de la línea temporal, para evitar que en algunas colisiones las partículas se atraviesen o se queden enganchadas.

Si nos paramos a pensar acerca de la naturaleza de nuestro sistema dinámico, podemos darnos cuenta que conocemos las trayectorias de las partículas la mayor parte del tiempo. Estas trayectorias solo se ven modificadas en los instantes de tiempos en los que ocurre un evento. Por tanto, actualizar las posiciones al cabo de un cierto intervalo de tiempo fijo la mayoría de las veces no va a aportar más información que trasladar N partículas un tramo de línea recta en alguna dirección. Es más, después de este avance que no nos ha aportado nada de información lo más probable dado el carácter de gas ideal es que hagamos una comprobación del tipo (2.10) sobre los pares de partículas y que ninguna de ellas sufra algún evento.

Así aprovechando que conocemos las trayectorias que seguirán inicialmente las partículas, podemos predecir el instante y el lugar en el que ocurrirá el primer evento, simplemente

⁵Este problema ya veremos que sigue presente en el algoritmo que vamos a presentar, y que ninguna simulación de dinámica molecular está exenta de este requerimiento.

como el instante temporal más próximo en el que dos trayectorias verifiquen (2.10). Así podemos desarrollar la dinámica del sistema colisión por colisión, en vez de a través de múltiples enteros de una cierta resolución temporal. Los algoritmos basados en esta idea reciben el nombre de *Event driven molecular dynamics* o dinámica molecular dirigida por eventos, y todos tienen en común el siguiente funcional:

1. Asignamos a todas las partículas un conjunto de condiciones iniciales, sin fijar nuestro paso. A partir de ahí todas seguirán trayectorias rectilíneas acorde a las *leyes de Newton*.
2. Conocidas las trayectorias que seguirán, calculamos los instantes en los que las partículas sufrirán un cierto evento y evolucionamos el tiempo hasta el instante mínimo de esa ristra de valores. Este instante corresponderá en el que dos partículas (o una partícula y una pared) verifican (2.10), es decir, están *tocando*.
3. Aplicamos a las partículas que protagonicen el evento las condiciones (2.5) o (2.9) dependiendo del tipo de evento con el que estemos tratando.
4. Recalculamos los futuros eventos de las partículas afectadas y de aquellas con las que estaban destinadas a colisionar pero que ya no ocurrirán, dado el cambio de trayectoria tras el evento.
5. Volvemos al punto 2 y repetimos el proceso ordenado por eventos hasta que el tiempo supera el que teníamos fijado para la simulación.

A primera vista parece que no hemos avanzado nada especialmente, pues extraer el *evento más próximo* requiere de calcular todos los pares de tiempos de colisión para las partículas, un total de unas N^2 operaciones y luego extraer el valor mínimo. Sin embargo esto es aparente, pues solo es necesario hacer este cálculo *la primera vez*. Por otro lado los problemas asociados a la elección de escala temporal se eliminan, pues desde esta perspectiva de elección de escala de tiempos asíncrona los instantes de tiempos son aquellos que vendrán dados por el momento en el que las partículas estén en contacto, de forma que nunca llegan a solapar.

Una vez calculados todos los instantes de tiempo para futuros eventos, las únicas tareas que tiene que efectuar el ordenador es buscar el menor elemento de un array y cambiar aquellos que han intervenido. El coste computacional de esta tarea varía según la estructura de datos que utilicemos, pero siempre es menor que N^2 . Sobre esto volveremos más tarde, centrémonos en cómo calcular los tiempos para los dos tipos de eventos que tenemos.

2.2.1. Instante de colisión partícula-partícula

Consideremos dos esferas 1 y 2 de radios R . En el instante de la colisión se verifica la condición de solapamiento (2.10), pues sus centros estarán separados una distancia $2R$

$$\|\vec{x}_1 - \vec{x}_2\|^2 = 4R^2 \quad (2.11)$$

Por tanto, entre el instante en el que ha ocurrido el anterior evento t_o y la colisión t_c las partículas seguirán trayectorias rectilíneas a velocidad constante. Esto es para $i = 1, 2$

$$\vec{x}_i(t_c) = \vec{x}_i(t_o) + (t_c - t_o) \vec{v}_i \quad (2.12)$$

De tal forma que si sustituimos en (2.11) obtenemos

$$\|\vec{x}_{12} + (t_c - t_o) \vec{v}_{12}\|^2 = 4R^2 \quad \text{con} \quad \vec{x}_{12} = \vec{x}_1(t_o) - \vec{x}_2(t_o) \quad \text{y} \quad \vec{v}_{12} = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 \quad (2.13)$$

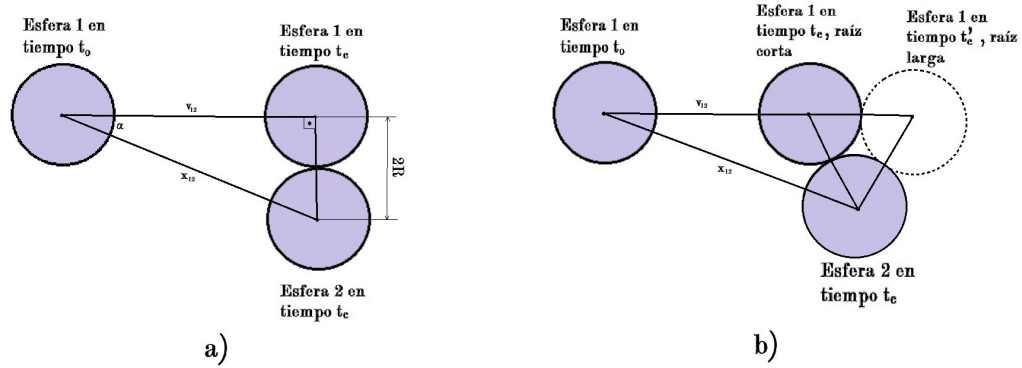


Figura 2.1: a) Geometría del discriminante de (2.14) para el mayor valor de α para el que la pareja de esferas colisionan, cuando el triedro formado por el módulo de la velocidad relativa, la distancia inicial entre centros y el diámetro forman un triángulo rectángulo. b) Interpretación de las dos raíces de (2.14). Como vemos dados $\vec{x}_{12}$ y $\vec{v}_{12}$ hay dos posibles disposiciones en el que las partículas están en contacto, pero la única físicamente realizable es la primera.

De donde podemos despejar el instante de tiempo t_c en el que ocurre la colisión

$$t_c = t_0 + \frac{(-\vec{v}_{12} \cdot \vec{x}_{12}) \pm \sqrt{\|\vec{v}_{12} \cdot \vec{x}_{12}\|^2 - \|\vec{v}_{12}\|^2 (\|\vec{x}_{12}\|^2 - 4R^2)}}{\|\vec{v}_{12}\|^2} \quad (2.14)$$

Esta ecuación engloba todas las posibles soluciones en un evento entre las partículas 1 y 2. Por tanto, podremos clasificar los eventos partícula-partícula en base a sus posibles resultados. Existen tres posibles situaciones:

- $\vec{v}_{12} \cdot \vec{x}_{12} < 0$. Si la componente de la proyección de la velocidad relativa entre las partículas a lo largo del eje de centros es negativa, significa que las partículas se están acercando y la colisión puede ocurrir. En caso contrario, las esferas se están alejando y es imposible que la colisión ocurra. Por tanto que se verifique esto es condición necesaria (no suficiente) para que ambas partículas colisionen.
- $\|\vec{v}_{12} \cdot \vec{x}_{12}\|^2 - \|\vec{v}_{12}\|^2 (\|\vec{x}_{12}\|^2 - 4R^2) \geq 0$. Esto es la condición suficiente para que las partículas colisionen, como puede verse en la Fig. 2.1a. Veamos por qué ocurre esto. Entre el evento anterior y la colisión entre 1 y 2, la partícula 1 describe una trayectoria rectilínea relativa a la partícula 2 en la dirección de $\vec{v}_{12}$. Eso siempre determina un triángulo como se puede ver en la Fig. 2.1a, que por el teorema del coseno verifica

$$\|\vec{x}_{12}\|^2 + \|\vec{v}_{12}\|^2 - 2\|\vec{x}_{12}\|\|\vec{v}_{12}\|\cos\alpha = 4R^2 \quad (2.15)$$

Por tanto dadas velocidad relativa y posición relativa de centros inicial el valor ocurrirá cuando la partícula 1 pase exactamente rozando la partícula 2, esto es que el ángulo formado por el triedro $\{\vec{x}_{12}, \vec{v}_{12}, 2R\}$ sea recto, como puede verse en la Fig. 2.1a. Entonces

$$2\|\vec{x}_{12}\|\|\vec{v}_{12}\|\cos\alpha \geq 2\|\vec{x}_{12}\|\|\vec{v}_{12}\|\cos\alpha_{max} \quad (2.16)$$

Dado que el ángulo máximo para que haya colisión es recto podemos escribir el ángulo límite en términos de variables conocidas como

$$\cos^2\alpha_{max} = \frac{\|\vec{x}_{12}\|^2 - 4R^2}{\|\vec{x}_{12}\|^2} \quad (2.17)$$

De tal forma que sustituyendo en (2.16) mediante un poco de álgebra llegamos a la condición buscada.

- c) Cuando se verifica el apartado b), la ecuación (2.14) puede presentar dos posibles soluciones. Matemáticamente podemos entender esto como que dada una trayectoria relativa entre dos partículas con cierto radio, hay dos posiciones posibles en la que la condición (2.11) se verifique y ambas estén en contacto. Esto se ve muy claramente en la Fig. 2.1b. Dado que las esferas por *hipótesis* son duras, solo es físicamente posible que ocurra aquella raíz que representa el instante más cercano, ésto es la que tiene signo negativo en (2.14). En el caso de que la partícula uno pase rozando, la solución es única con multiplicidad dos.

Por tanto en la práctica solo serán guardados aquellos futuros eventos calculados con (2.14) que verifiquen la condición b).

2.2.2. Instante de colisión partícula-pared

El procedimiento es exactamente el mismo. Dada un cierto vector normal a la pared, las partículas y la pared describen un movimiento rectilíneo uniforme. Por tanto es importante destacar antes de efectuar ningún cálculo que solo se tendrán en cuenta los movimientos dirigidos en la dirección del vector normal a la pared. Las velocidades en esa dirección de partícula y pared serán v_i y c respectivamente.

En nuestro caso las direcciones coinciden con los ejes cartesianos, de tal forma que solo hay que tener cuidado con los cambios de orientación de las paredes de la caja. Tanto pared II como la proyección de la posición de la partícula x_i sobre el vector normal a la pared trazan movimientos rectilíneos uniformes, de esta forma entrarán en contacto cuando el borde de la partícula tenga la misma posición que la posición de la pared:

$$\begin{cases} x_i(t_c) + \text{sgn}(\vec{n}) R = x_i(t_o) + v_i(t_c - t_o) \\ \Pi(t_c) = \Pi(t_o) + c(t_c - t_o) \end{cases} \quad (2.18)$$

Donde $\text{sgn}(\vec{n})$ es una función que toma el valor 1 cuando el vector normal a la pared⁶ coincide con uno de los ejes coordenados y -1 cuando está en sentido contrario. En el instante del evento $x_i(t_c) + \text{sgn}(\vec{n}) R = \Pi(t_c)$, por tanto despejando obtenemos el instante futuro en el que se producirá la colisión:

$$t_c = t_o + \frac{\Pi(t_o) - [x_i(t_o) - \text{sgn}(\vec{n}) R]}{v_i - c} \quad (2.19)$$

Vemos que el instante en el que ocurrirá el evento se reduce a un problema de encuentro de trenes de secundaria. Dependiendo del valor de c (expansión o compresión) el evento sucederá antes o después. Aquí la única condición para que exista evento que tenemos que comprobar es que $t_c - t_o > 0$.

Así por ejemplo en el caso de que queramos comprobar para una cierta partícula los futuros instantes de colisión con las paredes en posiciones iniciales $z = 0, z = L$, en la que la primera es fija y la segunda se mueve a velocidad $c > 0$ (expansión) tendríamos los siguientes tiempos

⁶Por convención tomado hacia fuera de la caja

$$\text{Pared anteriormente en } z = L, \text{ móvil: } t_c - t_o = \frac{L - [z(t_o) - R]}{v_z - c} \quad (2.20)$$

$$\text{Pared anteriormente en } z = o, \text{ inmóvil: } t_c - t_o = \frac{-[z(t_o) + R]}{v_z} \quad (2.21)$$

Vemos que siempre y cuando la partícula esté dentro de la caja ($z(t) \in [R, L - R]$), la colisión con la pared móvil será sólo posible si $v_z - c < 0$, mientras que con la pared fija solo si $v_z > 0$. Eventos calculados como parejas de paredes de este tipo son excluyentes, pero en la práctica lo que haremos será calcular todos los posibles tiempos para cada partícula y quedarnos aquel t_c mínimo que verifique $t_c - t_o > 0$.

2.3. Programa utilizado

Ya tenemos todos los ingredientes necesarios para reproducir las ideas de *Boltzmann* a través de la simulación. Disponemos de las leyes que rigen nuestro sistema, que serán las *leyes de Newton* que actuarán sobre el modelo de partículas que hemos tomado. Gracias a que son no interactuantes sabemos que seguirán trayectorias rectilíneas a lo largo de toda la simulación, salvo en ciertos puntos donde no están definidas y cambian bruscamente: los *eventos*.

De las leyes de conservación podemos deducir cómo se ven modificadas sus propiedades durante los eventos y disponemos de las relaciones (2.5) o (2.9) para resolver el evento con el que estamos tratando. Valiéndonos de las condiciones iniciales ahora podemos construir la evolución temporal del sistema evento a evento, infiriendo el más próximo a través de las trayectorias previstas para las partículas y obteniendo sus posiciones en la línea temporal, dadas por (2.14) o (2.19) dependiendo del tipo de evento.

Ahora lo único que nos queda por hacer es combinarlo todo de forma ordenada para poder obtener las trayectorias en el espacio de fases de las partículas, y así poder hacer promedios que podremos identificar con magnitudes termodinámicas.

2.3.1. Iniciado

El primer paso es establecer un sistema de unidades sobre el que simular las trayectorias. Las distintas fórmulas que hemos obtenido dependen de las relaciones de tamaño entre distintos elementos o de la velocidad relativa entre partículas. En el Apéndice C justificamos y tratamos las unidades que utilizaremos, que se pueden resumir en 3 fundamentales: velocidad, masa y longitud.

Una vez situado el sistema de unidades, tendremos que fijar ciertas propiedades que nos determinarán la naturaleza del gas. Antes de comenzar la simulación es imprescindible tener una medida del volumen de la caja y la relación de tamaño con las partículas. Si tomamos la relación (C.3) y suponemos caja cúbica podemos obtener un tamaño de la arista de la caja de

$$L_o = \sqrt[3]{\frac{4\pi N}{3}} r_o \quad (2.22)$$

Siendo el factor que precede a r_o la longitud inicial de la arista de la caja medida en este sistema de unidades, el número que aparecerá en nuestro *código*. Por ahora sólo hemos hecho

referencia al volumen del que dispone cada partícula sin entrar en describir las propiedades individuales (espaciales) de cada una. Dado el carácter de esfera dura, las propiedades quedarían descritas de forma completa con especificar su radio, R . Como vamos a ver, el radio queda unívocamente relacionado al especificar el factor de ocupación ϕ que viene dado por

$$\phi = \frac{NV_{esfera}}{V} \quad (2.23)$$

Teniendo en cuenta la relación (C.3) podemos relacionar el radio de las partículas con nuestra unidad de medida de forma que especificando el factor de ocupación automáticamente tenemos determinado el radio de las partículas en este sistema de unidades:

$$R = \sqrt[3]{\phi} r_o \quad (2.24)$$

Por tanto especificando número de partículas y factor de ocupación al empezar la simulación podemos fijar las dimensiones de nuestro sistema a partir de (2.22) y (2.24)⁷. Una vez hecho eso, sorteamos las posiciones de las partículas aleatoriamente *sin que solapen* dentro de la caja. No es estrictamente necesario que sea aleatorio, pueden tomarse las posiciones de la simulación anterior si se desea o situarlas en alguna geometría concreta y esperar a que se mezclen.

Para el caso de la velocidad ocurre algo similar. Si tomamos como unidad de velocidad la del Apéndice C, siempre que asignemos condiciones iniciales de velocidad con un generador aleatorio gaussiano normalizado a 1 para cada una de las direcciones coordenadas tenemos garantizado que la energía del sistema por partícula sea siempre la misma⁸:

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2} v_o^2 \quad (2.25)$$

En el caso de que la pared inicialmente estuviese fija (sistema aislado) correspondería a hacer colapsar todas las isothermas sobre la misma, aquella en la que la temperatura es la unidad y constante. En el caso de que la pared fuese móvil tendríamos que especificar su velocidad. Por ejemplo, con la elección de velocidades gaussianas iniciales nos fija la velocidad cuadrática media $\langle v^2 \rangle = 3$, de modo que fijar un valor de por ejemplo $c = 0,1$ resultaría una velocidad *pequeña* en relación a la velocidad media de las partículas en el programa. En el caso de la masa, nos basta con asignar en el programa las velocidades a 1. En resumidas cuentas:

Fijamos un número de partículas y un factor de ocupación. Típicamente serán valores del orden de unas 400 partículas y 0,1 %. A través de las relaciones (2.22) y (2.24) obtenemos las dimensiones de las paredes del sistema y de las partículas. Si queremos que coincida con el gas ideal, el radio debería tender hacia cero. Sorteamos las posiciones dentro de la caja y a cada una una le asignamos velocidades iniciales con una distribución gaussiana de media unidad a lo largo de los tres ejes cartesianos. En el caso de que hubiese paredes móviles les asignamos un grupo de velocidades c a nuestro antojo.

⁷Siendo estrictamente rigurosos es importante recordar que las variables que tratará el programa serán siempre adimensionales. Esto significa que los dígitos con los que se hará la simulación son aquellos que preceden a toda combinación algebraica de magnitudes fundamentales.

⁸Este resultado viene dado por el principio de equipartición.

Finalizado este paso ya tendríamos el problema dinámico perfectamente planteado: Un cierto número de partículas en un determinado volumen confinante, con unas condiciones iniciales dadas. Ahora simplemente necesitamos una estructura ordenada de eventos para permitir al ordenador ejecutar todo lo que hemos aprendido a lo largo del capítulo para obtener su evolución temporal.

2.3.2. Listas de eventos

Como ya discutimos anteriormente, mantener una lista de eventos nos reducía el coste operacional de comprobar qué pares de partículas solapaban o no. Aún así la primera vez que se hacía tenía exactamente la misma complejidad que el primer algoritmo que propusimos.

Esto ocurre porque dadas un conjunto de N partículas y 6 paredes (independientemente de si se mueven o no), para cada partícula necesitamos hacer un total de $N + 5$ cálculos, esto es; aplicar $N - 1$ veces la ecuación (2.14) para las partículas y 6 veces la ecuación (2.19) para las paredes, y finalmente extraer el evento más próximo para cada partícula. Por tanto, el proceso más costoso cargaría un total de $O(N^2)$ operaciones. Aún así, eso sólo es la primera vez, pues después a medida que los eventos se vayan sucediendo solo tenemos que ir actualizando la lista, un número de operaciones mucho menor.

Procederemos de la siguiente forma. Dado que tenemos distintos tipos de eventos vamos a necesitar tres listas, una que nos servirá de 'agenda' que tiene el tiempo mínimo que tiene cada partícula hasta el su próximo evento, otra que nos indica la pareja involucrada en el evento y una que nos indicará el tipo de evento que tenemos que resolver. Aunque formalmente hemos visto dos tipos de eventos, es más cómodo programar 3. De esta forma los números de la agenda son instantes de tiempo comprendidos tales que $0 \leq t \leq t_{max}$ y los de la lista de eventos serán 1, 2 o 3; dependiendo del tipo de evento.

Los eventos tipo 1 serán las colisiones partícula-partícula en los que aplicamos (2.5), los eventos de tipo 2 serán las colisiones partícula-pared fija en los que aplicamos la ley de reflexión, la fórmula (2.9) sujeta a la condición $c = 0$ y los eventos de tipo 3 son las colisiones partícula-pared móvil, en los que aplicamos también la fórmula (2.9) para el valor de la velocidad de la pared que necesitamos. En el caso de los eventos de tipo 1 la lista de pareja guardará el número de la partícula involucrada, y en el caso de los eventos de tipo 2 y 3 la pared con la que ocurre.

Así, utilizamos los tiempos de la agenda para establecer el instante de tiempo en el que resolvemos el evento, la lista de tipos de eventos para saber qué evento resolver y la lista de parejas para saber con quién o dónde ocurre. Una vez resuelto el evento lo único que falta es actualizar los eventos de todas las partículas que estaban conectadas causalmente a través de algún evento con la partícula o partículas protagonistas.

Por ejemplo, imaginemos que tenemos tres partículas A, B y C. La agenda tiene que los próximos eventos para A, B y C respectivamente son en $t = 12, 4, 67$ en nuestras unidades de tiempo. Extraemos el evento mínimo que resulta ser el asociado a la partícula B. Si acudimos a la lista de tipos vemos que tenemos 1,3,1; esto significa que la partícula A tiene programada una colisión binaria entre partículas al igual que C, y que la partícula B tiene una colisión con la pared móvil. Por tanto, acudimos a la lista de parejas para saber con qué pared ocurre y observamos que tenemos: $n_B, 3, 298$, donde n_B es el número de partícula que

le correspondería a B. Resolvemos el evento aplicando (2.9) y corregimos la trayectoria.

Eso no solo implica que hay que recalcular el evento más próximo para B, sino para *todas las partículas que tenían un evento previsto con B*. Si nos damos cuenta, cuando calculamos en un inicio el evento más próximo de A, utilizamos en la relación (2.14) con la trayectoria que tenía B *antes* de su evento. No sabemos dónde ocurría esta colisión, perfectamente podría haber sido fuera de la caja, pero es una colisión que no ocurrirá, dado el cambio de trayectoria de B en su evento más próximo.

Si esto no se hiciese, en el instante en el que $t = t_2$ A colisionaría con un 'fantasma' de lo que hubiese sido la trayectoria de B antes de la colisión con la pared móvil, hecho que además de falso, violaría la conservación de la energía. Por tanto, no solo sería necesario recalcular el evento mínimo para la partícula B, sino también para la partícula A pues la trayectoria de B antes de su evento resultaba ser su evento más próximo.

Y en esto consistiría la organización de los eventos calculados a partir de (2.14) y (2.19). Este algoritmo propuesto no resulta ni de lejos ser el más eficiente, pues operar de este modo lleva en muchos casos a recalcular eventos que nunca llegarán a ocurrir. Por ejemplo imaginemos la situación en la que tenemos tres partículas A, B y C de un total de N , muy grande. Si C tenía programado un evento con A o B y ocurre una colisión entre ambas partículas, el evento mínimo de C debería ser recalculado. Sin embargo, si ese evento para C iba ocurrir en un tiempo muy grande (por la razón que sea), es muy probable que por cada una de las $N-3$ partículas restantes exista un evento conectado causalmente con C, de forma que habría que recalcular ese valor otra vez.

Esto se suele arreglar introduciendo celdas en las que subdividir estas evaluaciones indirectas, de forma que solo se recalculan los elementos que pertenecen a esa celda. Un análisis exhaustivo sobre la optimización de estos resultados se saldría del objetivo de este texto, aunque el lector interesado puede acudir a uno de los algoritmos más clásicos [Lubachevsky, 1991].

2.3.3. Resumen práctico

Aunque hemos visto todas las justificaciones y todos los cálculos necesarios para establecer una simulación básica de dinámica molecular dirigida por eventos, es importante tener un enfoque global a la hora de estudiar cómo llevarlo a la práctica. En el caso de este texto el lenguaje utilizado fue *Matlab*, pero el procedimiento es el mismo.

Dado que el compilador solo entiende de cifras, es muy importante enmarcar todas las variables que se utilizarán en un sistema de unidades. Para ello está el Apéndice C. Una vez establecida la relación entre el código y el modelo, situamos las partículas con sus condiciones iniciales como hemos indicado en el sistema, a partir de las relaciones (2.22) y (2.24). Hecho todo esto generamos las 3 listas de eventos para todas las partículas mediante las fórmulas (2.14) o (2.19) y extraemos el evento mínimo. Acto y seguido avanzamos la variable temporal hasta el instante del evento y actualizamos las posiciones de todas las partículas y las paredes que sean móviles.

Hecho eso resolvemos el evento para la partícula o partículas involucradas según las relaciones (2.5) o (2.9) y recalculamos aquellos eventos para las partículas que estaban vin-

culadas con las que protagonizaban el evento. Si se quiere hacer una medida sobre el sistema de partículas, este es el momento de realizarla.

2.4. Conclusiones de las simulaciones. Problemas.

Después de todo esto pueden surgir dudas acerca de la validez de este tipo de simulaciones: la propia limitación del número de partículas que podemos simular difiere terriblemente en 10^{20} órdenes de magnitud. Esto es completamente cierto, pues un sistema con 1000 partículas no trazará la misma trayectoria en el espacio de fases que uno de 10^{23} , ambos sujetos a las mismas ligaduras (observables que medimos via experimentación)

Sin embargo ambas tienen en común el mismo *proceso*: partículas que transmiten momento y energía. Y es que aunque pueda parecer lo contrario, la mayor parte del tiempo los resultados de la dinámica resultan redundantes, además de muy costosos computacionalmente. Y es que desde que no tratamos colisiones simultáneas en el algoritmo, las medidas efectuadas a lo largo de un cierto tiempo dependerán solamente de la *tasa de eventos por unidad de tiempo*. Así el énfasis del problema de la medida se centra en este tiempo de medida en relación al tiempo entre eventos, que determinará nuestro grado de certeza acerca de alguna propiedad del sistema.

Esto significa que tenemos que abandonar la abstracción irreproducible de radio de las partículas varios órdenes de magnitud menor que la distancia media. Solo mediante el relajamiento de esta condición podremos asegurar reducir el tiempo entre eventos. Esto conllevará a dos cosas: reducción del tiempo de equilibrado del sistema y cambio de ciertas magnitudes termodinámicas. El capítulo siguiente se centrará en estudiar estas propiedades termodinámicas que surgen de este 'gas de bolas de billar' que presentamos como alternativa al problema de la no invariancia bajo cambios de escala de los tiempos de respuesta de los sistemas complejos.

Capítulo 3

Gas ideal, ¿Gas de esferas de billar?

Este capítulo lo vamos a dedicar a estudiar las propiedades termodinámicas de este 'gas de bolas de billar' en comparación al modelo mecanicista del gas ideal del que partimos. Generalmente, se define el gas ideal como todo sistema termodinámico que verifica dos propiedades fundamentales, la ley fenomenológica de *Gay-Lussac*:

$$p_{\text{ideal}} = nR \frac{T}{V} \quad \text{con } R \text{ una constante positiva} \quad (3.1)$$

Donde representa la presión del gas, V el volumen que *ocupa* y T es su temperatura. Y una segunda ecuación constitutiva

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_{V,N} = 0 \quad (3.2)$$

Donde C_V es su calor específico a volumen constante. Esta segunda condición varía de unos textos a otros y muchas veces resulta más una cuestión estética a la hora de presentar la sintaxis de la teoría que algo fundamental detrás de ella. También a través del segundo principio puede demostrarse que $(3,1) \models (3,2)$ [Velasco Maillo, 2009], aunque este método nos resulta desafortunado porque no podemos establecer una medida absoluta de la entropía a través de la simulación y por tanto no podemos verificar el segundo principio de manera experimental. Ahora el camino es claro:

Necesitamos un puente que nos relacione la dinámica de nuestro sistema (o los observables que medimos) con las variables termodinámicas que describen su estado en el equilibrio. A partir de la medida de esas variables podremos verificar si se cumplen (3.1) y (3.2) y entonces estaremos en condiciones de asegurar con un cierto grado de certeza que la simulación de esferas duras *simula* un gas ideal.

Por tanto lo único que tendremos que hacer son diferentes simulaciones en los que fijamos el valor de la temperatura y medimos la presión en el equilibrio, manteniendo el resto de magnitudes constantes. Aún así, todavía no sabemos si la restricción de partículas no puntuales cambia la forma en la que se relacionan estas variables. Necesitamos un modelo que nos justifique que efectivamente las 'bolas de billar' presentan una ley a nivel macroscópico del tipo (3.1). A nivel del microestado, las partículas tendrán una dinámica que conocemos muy bien, regida por el siguiente Hamiltoniano:

$$H = \sum_{i=1}^N \|\vec{p}_i\|^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n U_{ij} \quad (3.3)$$

Donde U_{ij} es el potencial de esfera dura discutido en el Apéndice A. Vemos que salvo los instantes de los eventos este Hamiltoniano es invariante bajo traslaciones temporales, por lo que coincidirá con el valor instantáneo de la energía y se conservará a lo largo de toda la trayectoria del espacio de fases.

3.1. Ecuación de estado

Ya hemos hablado de la forma en la que vamos a realizar los experimentos. Dado que vamos a hacer múltiples simulaciones a distintos volúmenes fijos, esto significa que no van a existir paredes móviles. Como vimos, las colisiones con paredes móviles era el único mecanismo a través del cual las partículas pierden energía, por tanto la energía se conservará de forma idéntica una vez la hayamos fijado en cada una de las simulaciones.

De esta forma tenemos una medida invariante bajo el flujo Hamiltoniano definida sobre el espacio de fases: su volumen $(\Delta^3 q \Delta^3 p)$, gracias al teorema de *Liouville*. En la formulación de la mecánica estadística tradicional¹ tomaríamos esta medida y aplicaríamos el *teorema ergódico*, centrando toda nuestra atención en el conjunto denominado por *Gibbs* como *microcanónico*.

Sin embargo no tenemos información alguna de si existe alguna otra integral del movimiento, por tanto no podemos asegurar si el sistema que estamos estudiando resulta *métricamente transitivo* o no. Aún así, dado el *teorema de Birkhoff* tampoco podríamos asegurar la existencia del promedio temporal de la presión en todos los puntos de la superficie de energía $E = \text{cte}$. Por tanto, no podemos demostrar la *ergodicidad* de nuestro sistema *a priori* dado que no sabemos si es métricamente transitivo y no existe ninguna condición de ergodicidad. Ni si quiera podríamos apelar a la ergodicidad de sistemas similares, dado que no resulta *genérica* entre los sistemas Hamiltonianos [Emch, 2002].

Una posible forma de salvar esta situación es cambiar la interpretación de la distribución de probabilidad. Dado que en la práctica de nuestras simulaciones no podemos calcularla explícitamente, en vez de representar una probabilidad frecuentista basada en conjuntos, incorporamos la *información* contenida en las ligaduras y nada más. En ella básicamente partimos de una definición de la entropía de *Shannon* definida sobre la hipersuperficie de energía constante:

$$S = -k_b \int_{H=E} \rho \log(\rho) dq dp \quad (3.4)$$

Donde k_b nos fija las unidades de entropía (y por tanto, las de temperatura) y $\rho(p, q)$ ² representa la probabilidad asociada a cada macroestado diferente sujeto a unas ciertas ligaduras que imponemos en el laboratorio y que *maximiza* la entropía (3.4). Básicamente así conectamos la entropía asignada a una cierta distribución de probabilidad, que ahora representa el *conocimiento disponible* compatible con las ligaduras impuestas. Ahora, la mecánica estadística está abierta a una interpretación probabilística *a la Finetti*, donde no tendría sentido apostar más allá del conocimiento que tenemos disponible [Jaynes, 1978].

¹Basada en una interpretación de la densidad de probabilidad frecuentista.

²A lo largo de todo el texto comprimiremos todas las variables canónicas de las partículas en las variables (p, q) para no sobrecargar la notación. Así siempre todas las magnitudes definidas sobre el espacio de fases serán funciones de $6N$ variables. Por ejemplo $dq dp \doteq d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_N$

A partir de ahí podemos calcular cualquier valor medio, como por ejemplo la presión o la temperatura. La única salvedad del método de máxima entropía es que tenemos que comprobar que el valor medio resultante representa un estado de conocimiento del sistema; esto es, que es una distribución lo suficientemente densa en torno a su pico. Así nos aseguramos que el dato es verdaderamente representativo, y no es una fluctuación muy larga. Un estudio de las fluctuaciones en general puede consultarse en [Jaynes, 1978], donde nosotros las tenemos acotadas a través de la función de correlación en el Apéndice B.

Por tanto la forma de operar es sencilla, fijadas unas ciertas ligaduras en el experimento (en nuestro caso no tenemos ninguna, ya que tenemos varios sistemas aislados), encontramos mediante métodos variacionales [Jaynes, 1957] la distribución de probabilidad que maximiza el valor medio de la información que tenemos disponible, (3.4). Mediante un cálculo variacional sencillo obtenemos la distribución *microcanónica*, esto es:

$$S = k_b \log(\Omega) \quad \text{siendo} \quad \Omega = \frac{1}{h^3 N!} \int_{H=E} dq dp \quad (3.5)$$

Hemos tenido que añadir *ad hoc* las constantes para respectivamente: a) Dar una medida de la entropía del *gas ideal* compatible con la experiencia b) Evitar la paradoja de *Gibbs*³. Esto ha sido realmente una tarea de completitud, pues no tendrá relevancia en los experimentos que realizaremos.

Curiosamente (3.5) es el valor que obtuvo *Boltzmann* asumiendo la ya falsada *hipótesis ergódica fuerte*. Esto es algo que ya avecinamos en la introducción, a veces podemos dar explicación de ciertos fenómenos de forma independiente a los términos esenciales del reduccionismo. En este caso *Boltzmann* y sus contemporáneos se toparon con un problema de emergencia conceptual, dado que las matemáticas de su época no estaban lo suficientemente desarrolladas para utilizar un lenguaje específico exento de ambigüedades.

Por tanto solo nos queda calcular el volumen de la hipersuperficie $E = cte$ para así poder obtener la ecuación de estado⁴. Consta de dos partes distinguibles, una parte cinética en el espacio de momentos, que es muy sencilla de caracterizar, pues por conservación de la energía consiste en una hiperesfera⁵ $3N$ -dimensional S^{3N} de radio $\sqrt{2mE}$. Por tanto su superficie será:

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \left[(2m_0 E)^{3N/2} \frac{2\pi^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \right] \int d^3 q_1 d^3 q_2 \dots d^3 q_N \quad (3.6)$$

A izquierda (entre corchetes) tenemos la superficie de la hiperesfera N dimensional con energía constante. A derecha la integral de las posiciones de las partículas a lo largo de todo el espacio que recorre cada una de sus trayectorias. En el caso de gas ideal cada partícula tiene disponible para moverse libremente el volumen del *recipiente que lo contiene*, de forma que tendríamos V^N , lo que equivaldría a asumir partículas *no interactuantes*.

³Dado que las partículas son indistinguibles, la única forma de obtener un resultado compatible con las medidas de entropía de una mezcla era quitar el equivalente al número de posibles permutaciones de elementos que *a priori* eran tratados como idénticos. En mecánica clásica este añadido arbitrario es la única forma de obtener un resultado compatible con las medidas experimentales.

⁴Utilizaremos un procedimiento similar al seguido por [Emch, 2002] en su sección §11.3.2 en la que predice la ecuación de estado de *Van der Waals* utilizando una teoría de campo medio.

⁵El lector interesado en como se desarrolla la dinámica en este subespacio puede acudir al Apéndice B.

Sin embargo, recordemos que ahora cada partícula ocupa un cierto volumen no despreciable, de forma que la coordenada canónica $\vec{q}_i$ no podrá acceder a todo el volumen del recipiente, solo puede acceder al cubo que tendría aristas:

$$V^* = (L_o - 2R)^3 \quad (3.7)$$

Por hacer una analogía, sería el equivalente a circular por una carretera. La anchura de la misma por la que podemos circular (dependiendo del contexto de cada cual) lo representa la calzada, aunque si el arcén es practicable la superficie accesible por el coche es en general menor que la anchura de la propia carretera.

Por otro lado, también tendremos que tener en cuenta que cada partícula excluye una cierta región del espacio para las demás. Así en (3.6) tenemos N integrales de volumen anidadas en la que la primera contribuye con V^* , la segunda con $V^* - V_p$, la tercera con $V^* - 2V_p$ y la última con $V^* - (N-1)V_p$:

$$\Omega = \frac{1}{h^{3N} N!} \left[(2m_o E)^{3N/2} \frac{2\pi^{3N/2}}{(3N/2 - 1)!} \right] \left[\prod_{i=0}^{N-1} V^* - iV_p \right] \quad (3.8)$$

Así tenemos el número de 'microestados' accesibles para el sistema factorizado en dos contribuciones: una correspondiente a la geometría de los momentos y otra a la limitación geométrica de la estructura de las partículas. Como comentario, la parte correspondiente a los momentos recupera exactamente la *distribución de Maxwell* para el gas ideal. Esto siempre ocurrirá cuando tengamos hamiltonianos separables con interacciones a pares y alcance finito, y suele ser el punto de partida de las hipótesis de equilibrios locales. De esta forma después de varios cálculos la entropía resulta ser:

$$S = 3Nk_b \log \left(\frac{\sqrt{2m_o E}}{h} \right) + k_b \sum_{i=0}^{N-1} \log(V^* - iV_p) + C(N) \quad (3.9)$$

Donde recordemos que h es la constante de *Planck*, V_p el volumen que ocupa cada partícula y la última función es una agrupación de constantes que nos trae sin cuidado, pues en este trabajo durante las simulaciones el número de partículas siempre es constante. Es importante recordar que la distribución de probabilidad (3.5) es imposible de medir de forma absoluta en una simulación, pues la información que obtengamos del sistema dependerá de *una medida a priori de la escala* que utilicemos para medir el espacio de fases. Dicho esto, nada nos impide calcular la ecuación de estado a través de su derivada, pues en el conjunto microcanónico la energía interna es siempre constante y coincidirá con la energía:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{E,N} = \frac{p}{T} \quad (3.10)$$

Donde p es la presión hidrostática del sistema termodinámico que estemos estudiando y T es su temperatura *termodinámica*. Haciendo los cálculos llegamos a la ecuación buscada:

$$p = Nk_b T \left[\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{1}{V^* - (N-i)V_p} \right] \geq p_{ideal} \quad (3.11)$$

Vemos que la ecuación de estado que obtenemos es muy similar a la *ley de Gay-Lussac* que definía el gas ideal, salvo que en este caso no tenemos el volumen del recipiente. En cambio aparece lo que podemos identificar como un promedio del inverso del volumen accesible

que 'ven' las partículas, estrictamente mayor que el inverso del volumen del recipiente. De esta forma, fijada la temperatura del sistema; un manómetro sumergido en un gas de bolas de billar mediría una mayor presión que uno sumergido en un gas ideal.

Dado que (3.11) resulta difícil de manejar, vamos a tratar de simplificarla un poco. Podemos escribirla de la siguiente forma:

$$p = \frac{Nk_bT}{V^*} \left[\frac{1}{N} \sum_{i=0}^{N-1} \frac{1}{1 - (N-i)V_p/V^*} \right] \quad (3.12)$$

Cada uno de los sumandos que aparece en la ecuación, es una serie geométrica de razón proporcional a V_p/V^* convergente. Aunque para que el sistema alcance el equilibrio estadístico necesitamos radios no despreciables, típicamente las simulaciones tratan factores de ocupación de entre el 0,1 % y el 1 %. Esto suelen dar resultados de $NV_p/V^* \sim 0,001$, de forma que podemos truncar los sumandos de (3.11) a primer orden con una cota del error excelente⁶

$$p \approx k_bT \left[\frac{N}{V^*} + \frac{V_p}{2} \left(\frac{N}{V^*} \right)^2 \right] \quad (3.13)$$

Esto es lo que en termodinámica suele denominarse como ecuación de estado de *tipo virial*. Originariamente éstas surgieron como soluciones prácticas basadas en coeficientes fenomenológicos, pero en este caso simplemente surge por la propia limitación geométrica de considerar que las partículas tienen tamaño. Forzando la aproximación un poco, podemos ver que a orden cero (ésto es, despreciar el covolumen de las partículas frente al volumen) nos lleva a una ecuación de estado de tipo *Van der Waals*:

$$p = \frac{Nk_bT}{V^*} \quad (3.14)$$

Que es muy similar a la ley (3.1), con la salvedad de que si medimos presiones a distintas temperaturas manteniendo el volumen fijo obtendremos un valor de la presión un poco menor para una temperatura dada.

3.2. Medida de las magnitudes termodinámicas

Caracterizado nuestro sistema, ya conocemos cómo se relacionan matemáticamente sus variables termodinámicas en el espacio de estados. Lo único que nos queda es conectarlas con su significado físico. En todas las simulaciones que realizaremos mediremos las tres magnitudes típicas de un sistema hidrostático: Temperatura, presión y volumen.

3.2.1. Ecuación energética. Temperatura

Como ya comentamos antes, mientras no modifiquemos el volumen del recipiente la energía del gas se mantendrá exactamente constante, dado que es una magnitud conservada. Dado que no imponemos ninguna ligadura al sistema, no podemos inferir ningún conocimiento *a priori* sobre el mismo, lo que nos lleva al conjunto microcanónico. A través de la

⁶Esto no es más que un desarrollo en serie de potencias de la densidad muy parecido al que hace [Landau, 1986] en §73. Considerar más términos equivaldría a poder seleccionar más pares de partículas a medida que vamos haciendo el conteo del volumen accesible del espacio de fases. Orden dos sería tener en cuenta las trayectorias por colisiones *triples*, interpretadas por tres colisiones binarias.

entropía que hemos calculado en (3.9) podemos calcular la ecuación energética de estado sin más que efectuar

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T} \quad (3.15)$$

De esta forma obtenemos la conexión de la temperatura termodinámica con la dinámica del sistema, pues derivando (3.9) llegamos a:

$$E = \frac{3}{2} N k_b T \quad (3.16)$$

Que no es más que el *teorema de equipartición*. Que nuestro gas de esferas duras verifique este teorema es una gran noticia, pues automáticamente todos los argumentos energéticos que utilizábamos en el gas ideal son ciertos para el gas de esferas duras. Si nosotros perturbamos alguna de las variables (p, V, T) y damos un tiempo para que el sistema alcance el equilibrio termodinámico, la nueva energía se redistribuirá de forma uniforme entre todos los grados de libertad del sistema.

A su vez, dado que con el potencial de esferas duras no tenemos una referencia de su energía, tendremos que salvo en los instantes puntuales de los eventos, toda la energía de las partículas es *cinética*. Por ello tenemos automáticamente una forma de medir la temperatura de nuestro sistema: medimos la energía cinética de todo el gas *entre eventos*

$$E = \sum_{i=0}^N \frac{\|\vec{p}_i\|^2}{2m_o} \quad (3.17)$$

Luego, a través de (3.16) calculamos la temperatura a la que éste se encuentra. Simplemente como comentario quiero destacar que todas las velocidades deben medirse con respecto al *sistema de referencia centro de masas del gas*. Esto debe de ser así ya que en el caso de encontrarnos en estado de movimiento relativo con respecto a las partículas del gas, estaríamos definiendo una dirección preferente en la que la energía de cada una de las partículas cambia dependiendo de nuestro estado; cambiando las condiciones en las que se verifica (3.16). Por tanto siempre hay que cerciorarse de medir las velocidades respecto al centro de masas, pues la temperatura depende del sistema de referencia con respecto al que la midamos.

3.2.2. Presión

Termodinámicamente, la presión vendría dada por la ecuación de estado (3.11). Sin embargo, queremos comprobar *empíricamente* que esa relación se verifica. Por tanto, necesitamos una definición de presión independiente. Vamos a basarnos en la propia definición mecánica de presión, *fuerza por unidad de superficie*.

Una vez dejado claro esto el camino es claro, pues consiste en determinar la fuerza que ejercen las partículas de gas sobre las paredes del recipiente que lo contienen. Esto no es tarea sencilla, porque el propio concepto de esfera dura *requiere* que la interacción en la que existe fuerza sea muy rápida, instantánea idealmente.

Sin embargo, algo que podemos medir es el cambio de momento que sufre cada partícula. Como solo estamos interesados en la interacción de las partículas con las paredes porque no tenemos fuerzas de atracción ni repulsión entre las mismas, por conservación del momento

lineal el momento transferido a la pared será el cambio de momento de la partícula según (2.9):

$$P_{\text{transferido}} = \frac{1}{A} \sum_{\text{eventos}} \|\Delta \vec{p}_i\| \quad (3.18)$$

La interpretación de esta ecuación es la siguiente. A medida que se van sucediendo los eventos en los que las partículas interactúan con las paredes, vamos acumulando los cambios de momento de la pared como $\Delta \vec{p}_i = \vec{p}_i - \vec{p}'_i$ según la ecuación (2.9). Una vez acumulados los momentos dividimos por la superficie accesible a las partículas para calcular la densidad de momento. Si la pared se acerca a la partícula, contribuirá más que si la pared se aleja de la partícula o está en reposo respecto al C.M. del gas.

Ahora, por la segunda ley, sabemos que el cambio de momento transferido a la pared es la fuerza que ejerce el gas sobre ella. Nosotros no podemos calcular una magnitud instantánea, dado que el algoritmo evoluciona el tiempo a medida que los eventos se suceden, si por casualidad ocurren más eventos de lo normal esto contribuiría a una mayor medida de la fuerza ejercida sobre las paredes, hecho que sería falso. Por tanto tenemos que promediar a lo largo de *un tiempo*.

Esto hace que surja una nueva escala temporal. Antes teníamos solo 2: la escala de tiempos *microscópica*, en la que se suceden los eventos y la mecánica, y la escala de tiempos *macroscópica*, mucho mayor para conseguir que las correlaciones se eliminen. Ahora tenemos una entre ambas, el tiempo que transcurre *entre* nuestras medidas.

La elección de este tiempo determinará la calidad de la medida de la presión, y realmente supone un juego de malabares. Un mayor tiempo entre mediciones nos proporcionará una medida más verídica de la presión, pero podremos efectuar menos medidas dentro del tiempo que dura la simulación, reduciendo la precisión del ajuste en el que queramos incluir las medidas de la presión.

Dicho esto, lo único único que tenemos que hacer es ir acumulando la densidad de momento (3.18) en función del tiempo y ajustarlo en función del tiempo. La pendiente de esa recta de ajuste nos dará el valor de la presión del sistema. Es muy importante que todo este promedio debe realizarse *a presión constante*.

3.2.3. Volumen

En este caso la medida del volumen V es la más sencilla, pues solo bastaría con la medida que hiciésemos en el laboratorio de las medidas del recipiente. En el caso de las simulaciones haremos lo mismo. Sin embargo, hemos tomado especial cuidado a la hora de diferenciarlo con el volumen V^* que es el volumen que cubren las trayectorias de las partículas y el que aparece en todas las ecuaciones de estado (3.11) o (3.14).

Y es que en realidad a diferencia de lo que pudiésemos pensar, el volumen en realidad es una propiedad también fluctuante, como podría ser la presión. En este caso el modelo de 'gas de bolas de billar' nos proporciona una idea clara a la hora de diferenciar las dos magnitudes.

Imaginémonos por un momento lo que entendemos por realidad de un gas, átomos variados trazando trayectorias a velocidades altísimas que cuando se acercan mucho sufren fuerzas de repulsión muy intensas, saliendo dispersadas en distintas direcciones. Esto es lo

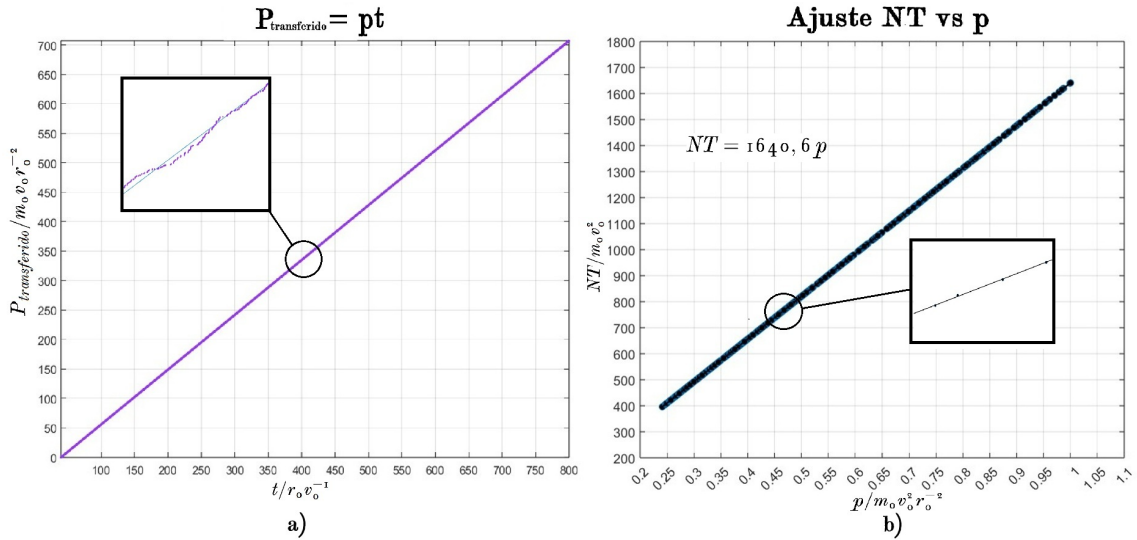


Figura 3.1: (a) Ejemplo de una medida de la presión. Vamos acumulando valores de la densidad de momento (3.18) manteniendo el volumen de la caja constante, y a partir de la pendiente de su recta de ajuste en función del tiempo obtenemos el valor de la presión. (b) Recta de ajuste de las simulaciones efectuadas. Cada punto representa el valor obtenido en una simulación de la presión para una temperatura dada. En todas las simulaciones mantenemos el volumen de la caja constante. Vemos que la pendiente no es inversamente proporcional al volumen como en la ley de *Gay Lussac*, pues en este caso $V = 1675,5 r_o^3$ y no $1640,6 r_o^3$.

que podrían representar estas regiones de potencial muy alto: *cores* cuya delimitación no es fija y que varía según una serie de frecuencias muy complejas, imposibles de medir pero que se promedian para dar en promedio un valor de V_p .

Y esto es lo que es el modelo de gas de bolas de billar, la primera aproximación más sencilla a un modelo de teorías de campo medio, de forma que poco a poco se pueden ir incluyendo términos en los que las esferas pueden pasar a no ser rígidas (radio constante y fijo), en general irresolubles analíticamente y muy complejos.

3.3. Simulación. Verificación de la ecuación de estado

Ya tenemos dispuesto todo. Tenemos una ecuación de estado que nos permite relacionar las distintas magnitudes que nos interesan en (3.11) o sus respectivos truncamientos, y vías para medir las distintas variables termodinámicas que controlamos gracias a las relaciones (3.16) y (3.18). Solo tenemos que preparar el experimento para probar que la ecuación (3.11) se verifica.

Necesitamos mantener el sistema aislado. En las simulaciones nos es muy sencillo, pues podemos hacer una 'medida' de los momentos y posiciones de las partículas sin perturbarlo. Disponemos las condiciones dinámicas como hablamos en el capítulo 2. En este caso no vamos a disponer de paredes móviles, pues lo que vamos a hacer son distintas simulaciones manteniendo el volumen constante. De esta forma fijamos un valor del volumen de la caja V con (2.22) y un valor del radio de las partículas a través de su factor de empaquetamiento según (2.24), ϕ .

Dado que la energía se conservará a lo largo de toda la dinámica, la temperatura también será constante, por lo que fijadas unas condiciones iniciales de momentos para las partículas podremos calcular la energía del gas a lo largo de toda la simulación con (3.17), y la temperatura que tendrá a partir de (3.16). A medida que avanza el tiempo de simulación vamos acumulando valores de la densidad de momento según (3.18) y al final del tiempo que dediquemos a esa medida de la presión de la pendiente del ajuste extraemos la presión.

Esto nos proporcionará un valor de la dupla (T, p) , así que repitiendo el mismo procedimiento en el que variamos la energía del sistema obtenemos una serie de puntos en el espacio de estados; que nos permitirán definir la curva (3.11) a un cierto volumen constante.

Los datos obtenidos pueden verse representados en la Fig. 3.1b. Efectivamente tal y como predijimos el modelo de esferas duras ya no verifica la ley de *Gay Lussac*, pues en nuestro sistema de unidades deberíamos medir que la temperatura multiplicada por el número de partículas debería ser proporcional a la presión a través del volumen de la caja $V = 1675,5 r_o^3$. Sin embargo la pendiente medida resulta ser menor, dejando de manifiesto la importancia de hacer la distinción entre V y V^* . A su vez podemos predecir este cambio de la ecuación de estado, donde la pendiente predicha por la ecuación de estado de tipo virial (3.13) resulta ser:

$$\left[\frac{1}{V^*} + \frac{NV_b}{2} \left(\frac{1}{V^*} \right)^2 \right]^{-1} = 1647,8 r_o^3 \quad \text{sueto a un error relativo del } 0,44 \% \quad (3.19)$$

En teoría, estas ecuaciones podrían servir para ir más allá de justificar comportamientos conductuales que manifiestan las partículas a lo largo de la simulación, pues a partir de una medida de la pendiente mediante (3.14) o (3.13) podría medirse el volumen que ocupan las partículas. Mediante la ecuación de tipo *Van der Waals* (3.14) podemos estimar el radio de las partículas a partir de la propia definición de V^* , la arista de la caja y la medida de la pendiente m de la Fig. 3.1b:

$$R = L_o - \sqrt[3]{m} = 0,0831 r_o \quad \text{sueto a un error relativo del } 97,86 \% \quad (3.20)$$

Aquí se pone de manifiesto uno de los mayores problemas de dinámica molecular. Dado que tenemos que imponer un cierto radio a las partículas para lograr que el sistema elimine las correlaciones, estamos cambiando las relaciones de escala de los elementos, pero los tiempos característicos de los fenómenos de transporte no lo son. De esta forma toda medida sujeta a la presión tendrá una fuerte dependencia con el número de partículas y el tiempo entre medidas.

Ahora solo nos queda dar el último paso. Entendido cómo funcionan los algoritmos de dinámica molecular, la dinámica y la termodinámica de nuestro sistema, solo nos queda aplicar todo lo sabido al caso en el que una de las paredes es móvil. Dado que se mueve a velocidad constante, el sistema entero nunca estará en equilibrio completo exacto, dependiendo de la relación entre las tres escalas de tiempos que tenemos: microscópica, tiempo medio entre medidas y la escala termodinámica.

Así todo se centrará en entender el tipo de proceso ante el que estemos y estudiarlo en la escala correcta. A nuestros ojos la vidriera de *Las boda de Caná* de la catedral de Burgos resulta sólida e imperecedera, mientras que para unos ojos que la observaron y la observarán desde el s.XVI será efímera y cambiante, debido a su gran viscosidad.

Capítulo 4

¿Qué es un proceso adiabático?

El origen fundamental del sonido siempre ha suscitado dudas en el ser humano. Hablando de la voz en uno de sus tratados, *Aristóteles* llegó a la conclusión de que el sonido era un 'cierto movimiento de aire'. Aunque sugirió que el sonido y el movimiento estaban conectados, nunca llegó a identificarlos. No fue hasta ya adentrado el siglo XVII cuando los científicos naturalistas redefinieron la intuición acerca del sonido y empezaron a estudiar su naturaleza *física*.

Fue en 1687 cuando *Isaac Newton* publicó su teoría del sonido en *Principia*, exponiendo la primera aproximación teórica de la velocidad del sonido. En él, derivaba el coeficiente de compresibilidad a partir de la ley de *Boyle-Mariotte* y a partir de él calculaba la velocidad del sonido, sujeto a un error de en torno el 20 %¹.

No fue hasta *Laplace* que sugirió que el proceso de propagación era tan rápido que no intercambiaba calor [Laplace, 1816]. Es decir, el proceso era *adiabático*. Frente a la errónea concepción de Newton de que la propagación de aire era isotérmica, *Laplace* no sólo argumentaría que el proceso es adiabático sino que también estaba descrito por una curva que pasaría a llamar adiabática, dada por:

$$pV^\gamma = \text{constante} \quad \text{con} \quad \gamma = \frac{c_p}{c_v} = \text{constante} \quad (4.1)$$

Donde γ se denomina coeficiente de dilatación adiabática. Claramente en aquel entonces sus contemporáneos no llegaban a entender la naturaleza de esa relación, más allá de que la relación (4.1) se cumplía en un gran rango de temperaturas para los gases a lo largo de cada adiabática². Es más, este resultado *Laplace* lo obtuvo en el apogeo de la teoría del *calórico*, viéndose como un triunfo para la teoría [Emch, 2002].

Hoy en día tenemos una teoría mucho más rigurosa para explicar estos procesos de forma axiomática. Dado que en un sistema la magnitud conservada resulta ser la energía y no el calor (creencia heredada de las teorías del *calórico* en termometría), *Carathéodory* propone relegar a un segundo plano al calor como magnitud derivada. En la formulación axiomática de *Carathéodory*, tomamos como postulado el siguiente:

¹Este mal resultado de la teoría fue una verdadera incógnita durante algo más de un siglo, llevando incluso a algunos de sus contemporáneos como *J.L. Lagrange* a confesar públicamente la incapacidad de la ciencia para dar una explicación razonable.

²Hay incluso historiadores que cuestionan el conocimiento de este resultado por parte de autores posteriores como *Carnot* y *Clausius*.

Postulado de Carathéodory

En todo entorno de un estado de equilibrio del sistema existen puntos que son inaccesibles de forma adiabática reversible.

Por tanto, a lo largo de todo proceso reversible el intercambio de calor η^3 vendrá dado por la diferencia de la energía interna del sistema y del trabajo efectuado por el sistema. Así la definición de adiabática reversible en este caso queda sin ambigüedades y sin interpelar a ningún modelo, no es más que aquel proceso sobre el espacio de estados en el que el cambio de energía del sistema es el trabajo que efectúa (que realmente es menos el trabajo que efectúa lo que sea que mueve la pared).

Esta definición, dada la naturaleza general del postulado, es aplicable a todo sistema termodinámico en equilibrio (completo o incompleto). Nuestro trabajo ahora es ver bajo qué circunstancias se cumple en el nuestro. Es importante destacar que el postulado habla de estados de *equilibrio* y *procesos reversibles*. Por lo que para poder hablar de termodinámica la primera restricción a la que tenemos que someter la simulación es al equilibrio. La segunda resulta un poco elusiva en el ámbito de las simulaciones, dado que por definición todo proceso reversible es aquel que al invertirlo no deja cambios en los observables del sistema ni en su entorno.

En nuestro caso esto se traduce en que al desplazar el pistón una cierta distancia si lo hacemos retroceder a la posición de origen ninguno de los observables han cambiado. En resumidas cuentas, el conjunto de todos los procesos que nos dejan los observables invariantes bajo simetría por inversión temporal. Desde una perspectiva atomística esto resulta muy difícil, pues el cambio de energía que experimenta el sistema viene dado por las colisiones de las partículas con la pared móvil, y depende de la velocidad de las mismas. Por ello el proceso realmente es reversible macroscópicamente si y solo si hay un número suficientemente grande de colisiones antes de observar un cambio apreciable en el volumen de la caja. Esto es lo que se denomina proceso *cuasiestático*.

4.1. Caso cuasiestático.

En nuestro sistema de partículas, ya vimos que podíamos definir una ecuación de estado de tipo *Van der Waals* según (3.14), pues nos quedaremos al orden cero⁴

$$pV^* = Nk_b T \quad (4.2)$$

También está demostrado en el Apéndice D que el gas que tratamos en las simulaciones verifica la *regla de Mayer*. A primera vista podría parecer que el coeficiente de dilatación adiabático del gas podría diferir de forma del ideal a lo largo de la expansión, pero dado que C_v resulta esencialmente constante uno puede vaticinar mediante la relación de Mayer

$$C_v - C_p = Nk_b \implies \gamma_{medido} - 1 = \frac{Nk_b}{c_v} \quad (4.3)$$

³A lo largo de todo este texto haremos referencia al cambio diferencial del calor como η para dejar claro que no es un diferencial exacto. En caso de que lo fuese eso significaría que sería integrable y podríamos asignar una función Q que describiese la 'cantidad de calor que posee un cuerpo', aludiendo a una especie de teoría del calórico hoy día refutada. Algunos autores optan por denotarlo $d'Q$ para hacer énfasis en este punto.

⁴Los resultados siguientes serán también ciertos para primer orden, desde que el error estará acotado por el que vamos a estimar

Por tanto, sujetos a un proceso de expansión cuasiestática y teniendo en cuenta la ecuación de estado (4.2) no deberíamos tener problema a la hora de medir un valor muy dispar del ideal. De todas formas una medida directa de los calores específicos resultaría un método inconveniente para determinar γ , pues su cálculo requeriría del cociente de cambios muy pequeños de la energía y temperatura (¡manteniendo el resto de variables constantes!). Lo que en cambio vamos a hacer es ajustar a la relación (4.1) midiendo temperatura y volumen.

Tomando como punto de partida el postulado de Carathéodory, un proceso adiabático reversible efectuado sobre un sistema será aquel que verifique que su cambio de energía resulte ser el trabajo efectuado por el mismo. Esto es equivalente a decir que el calor η intercambiado durante el proceso es nulo. Por tanto podemos escribir que durante todo el proceso reversible se cumple la ley de conservación

$$dU = \delta W \quad (4.4)$$

En el caso de un gas de esferas duras el trabajo efectuado por el sistema a lo largo de un proceso cuasiestático no resulta ser nada más que $-pdV$, y el cambio de energía interna viene determinado por su calor específico a volumen constante y su cambio de temperatura; $c_v dT$. Como ya dijimos anteriormente, vamos a utilizar para describir el proceso las variables (T, V) por razones que justificaremos más tarde. Por ello podemos escribir p en términos de estas variables a través de la ecuación de estado (4.2), quedando así la ecuación de conservación de la energía de la siguiente forma:

$$c_v dT = -\frac{nRT}{V-b} dV \quad (4.5)$$

Teniendo en cuenta que b representa la diferencia entre el volumen del contenedor V y el volumen accesible V^* . Esta relación se puede integrar entre las posiciones iniciales desde las que parte el sistema, dando lugar a:

$$\log \left(\frac{T}{T_o} \right) = -\frac{nR}{c_v} \log \left(\frac{V-b}{V_o-b} \right) \quad (4.6)$$

Mediante la regla de Mayer y utilizando la definición de γ en (4.1) podemos escribirlo de forma más sencilla:

$$\log \left(\frac{T}{T_o} \right) = (1 - \gamma) \log \left(\frac{V-b}{V_o-b} \right) \quad (4.7)$$

Por tanto el procedimiento que vamos a seguir es claro. Iniciamos la simulación, dejamos un tiempo hasta que equilibre y empezamos a tomar valores de temperatura y volumen a lo largo del proceso. Una vez ya tenemos una cantidad de medidas considerable mediante un ajuste lineal a la ecuación (4.7) obtenemos el índice de politropía del proceso a partir de la pendiente, que es independiente del sistema de unidades que escojamos pues es una magnitud adimensional.

Es importante recordar que el proceso debe ser cuasiestático, por lo que si la forma que tenemos de extraer trabajo del sistema es a través de un pistón móvil éste debe desplazarse a una velocidad *muy pequeña*. Dada la naturaleza del error en las medidas de b en la ecuación de estado (4.2), uno podría verse tentado de hacerse la pregunta ¿Y cómo afecta si no incluyo el volumen que ocupan las partículas en la simulación? Al fin y al cabo el gas ideal es una abstracción con partículas puntuales.

Pues bien, si extraemos factor común de (4.7) y utilizamos las propiedades de los logaritmos, es sencillo llegar a la siguiente expresión

$$\log\left(\frac{T}{T_o}\right) = (1 - \gamma) \log\left(\frac{V}{V_o}\right) + (1 - \gamma) \log\left(\frac{1 - b/V}{1 - b/V_o}\right) \quad (4.8)$$

De modo que el segundo término del *rhs* correspondería al error asociado al suponer que las partículas carecen de volumen en el ajuste. Es muy importante darse cuenta que el error al suponer partículas de volumen finito no está presente en el ajuste, simplemente se manifestará como una ordenada en el origen no nula⁵.

De un vistazo rápido, uno puede verse tentado a suponer que bajo la hipótesis de aproximación cuasiestática, el error se anulará *independientemente de la relación de tamaño de las partículas respecto a las dimensiones del sistema*. Esto puede llegar a ocurrir si el tiempo de simulación es muy pequeño. Aunque hay que tener en cuenta que esta situación es irreal, dado que si la velocidad fuese más pequeña que la precisión finita de las variables el sistema se comportaría como un sistema aislado y no apreciaríamos cambios en la temperatura debido a un trabajo. Además, al final de la simulación los volúmenes serán claramente distinguibles. Aún así, nosotros trabajaremos con factores de empaquetamiento del orden de 10^{-3} , por lo que las relaciones entre el radio de las partículas y las dimensiones de la caja oscilarán en torno a ese valor. Así podemos desarrollar el error a primer orden en Taylor, de modo que

$$\varepsilon(b/V, b/V_o) \sim_o (1 - \gamma) \left(\frac{b}{V_o} - \frac{b}{V} \right) \quad (4.9)$$

Vemos que el orden del error cometido por la suposición es directamente proporcional a la diferencia de los cocientes de volúmenes. Si queremos que el error en las simulaciones sea lo más pequeño posible nos bastará con reducir las dimensiones de las esferas en relación al volumen del que disponen y tener tiempos de simulación pequeños, todo ello sujetos a las condiciones tanto de equilibrio estadístico como de expansión cuasiestática.

4.1.1. Resultados obtenidos

Vamos a aplicar todo lo visto para medir γ . Empezamos la simulación y dejamos evolucionar el sistema haciendo que el pistón modifique el volumen en la dirección z a velocidad constante. A partir de ese instante, las partículas que colisionen con la pared cambiarán su momento en virtud de la conservación del momento lineal (2.9), y por ende su energía. Si la velocidad de expansión es lo *suficientemente pequeña* las partículas tendrán tiempo de redistribuir ese cambio de energía a través de sus grados de libertad y se verificará (3.16), modificándose la temperatura del gas.

Dado que la velocidad de expansión (o de contracción) no es muy alta el proceso es cuasiestático y el sistema está en muy buena aproximación en equilibrio (incompleto). Eso significa que podemos tomar medidas del volumen y de la temperatura y ajustar los resultados a (4.7).

El ajuste quedaría tal como puede verse en la Fig. 4.1. Vemos que los datos definen una clara tendencia proporcional de acuerdo a como esperábamos. El valor obtenido del índice

⁵Al menos no directamente, pues siempre hay que tener en cuenta que los tiempos de relajación del sistema no son invariantes bajo cambios de escala. Esto significa que suponer radios más pequeños de las partículas disminuye la probabilidad de intercambiar información con su entorno aumentando el tiempo de equilibrado y por tanto incluyendo un mayor error.

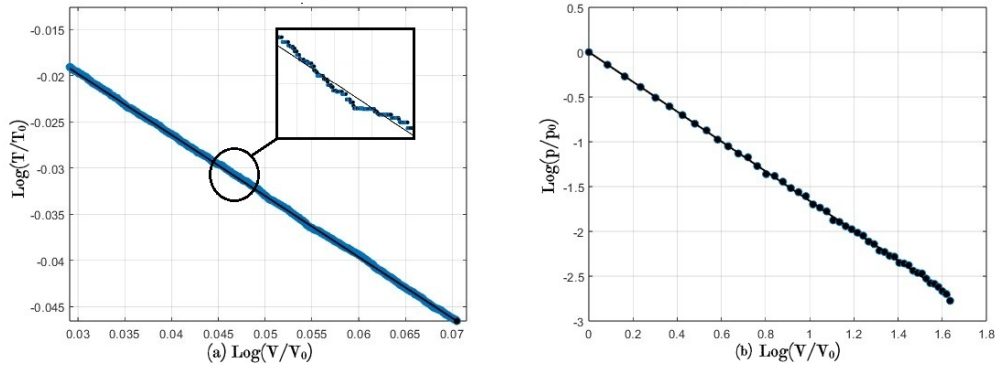


Figura 4.1: (a) Gráfica de ajusten en diagrama (T, V) de la ecuación (4.7) con $N = 400$, factor de empaquetamiento del 0,1 % y velocidad de la pared $c = 0,01$. (b) Gráfica de ajuste en diagrama (p, V) de la ecuación (4.10) con $N = 400$, factor de empaquetamiento del 0,1 % y velocidad de la pared $c = 0,01$.

fue $\gamma = 1,6654 \pm 10^{-4}$.

En el caso de la Fig. 4.1 vemos que los resultados se ajustan, dado que la expansión ha sido cuasiestática. Sin embargo, hemos cambiado las variables de la recta de ajuste. La verdadera adiabática que midió Laplace fue (4.1), mientras nosotros hemos optado por una forma más indirecta utilizando la ecuación de estado (4.2) para cambiar a la variable temperatura y así ajustar a (4.7). La principal razón es por satisfacer la hipótesis del equilibrio termodinámico que llevamos arrastrando desde el postulado de *Carathéodory*. Dado que tenemos que medir las variables en equilibrio estadístico, nosotros medimos las que nos sean más sencillas.

Como vimos en el capítulo anterior la medida de la presión se basa en ir contando la transmisión de momento de las partículas hacia la pared a lo largo de un cierto tiempo. Así a través de un ajuste medimos la fuerza transmitida hacia las paredes. Esto tiene dos inconvenientes:

1. Necesitamos hacer el ajuste a *volumen constante*. Nosotros medimos la fuerza que se ejerce sobre las 6 paredes del recipiente a lo largo del tiempo. La presión resultante será esa fuerza dividida por la superficie del borde. Si a lo largo del tiempo en el que hacemos el conteo de la transmisión de momento la superficie de las paredes va cambiando necesitaríamos definir una magnitud de presión 'instantánea', acumulando un mayor error pues esta vendría dada por el cociente de dos magnitudes muy pequeñas (cambio de momento por unidad de superficie y el tiempo en el que ocurre el evento).
2. La medida debe de hacerse con *equilibrio estadístico*. El único medio que tiene el gas para alcanzar el equilibrio estadístico es via colisiones entre las partículas como vimos en el Apéndice B. Por tanto, si provocamos una fluctuación local en el momento de algunas partículas rápidamente ésta se distribuye por todos los grados de libertad. En el caso de la presión esto no ocurre, pues depende del momento transferido a las paredes del recipiente. En este proceso hay involucrados fenómenos de propagación macroscópicos que dependerán de la relación de dimensiones del sistema, de forma que no podemos realizar una medida independiente de volumen y presión hasta que no se hayan eliminado las fluctuaciones.

Ahora bien, vistas las dificultades técnicas que surgen al intentar medir dos magnitu-

des temporalmente correlacionadas⁶, los transitorios del sistema finalmente convergerán a la distribución de Maxwell en el equilibrio. Lo único que cambia es el método de medida, pues en vez de expandir a velocidad constante lo que tenemos que hacer es expandir *a tramos*. En otras palabras, el procedimiento es el siguiente: Expandimos a velocidad constante, paramos el pistón y esperamos hasta alcanzar el equilibrio térmico y medimos durante un cierto tiempo la presión. Así habríamos obtenido una medida independiente de presión y volumen.

Una vez garantizado que las medidas de presión y volumen se realizan en el equilibrio, solo falta realizar el ajuste. Si tomamos logaritmos de la relación (4.1) es sencillo obtener

$$\log\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\gamma \log\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (4.10)$$

Por lo que si medimos presión y volumen al tomar logaritmos con respecto a sus valores iniciales resultan ser proporcionales a través de γ . El ajuste puede observarse en la Fig 4.1, y el valor de γ medido fue de $\gamma = 1,662 \pm 0,004$. Tenemos una mayor desviación en la pendiente del ajuste debido a que disponemos de menos grados de libertad para realizarlo. Aún así, los valores obtenidos coinciden con los esperados por la termodinámica. Por tanto podemos concluir lo siguiente

Durante el proceso cuasiestático γ está determinado y no nos afecta la aproximación de volumen de partícula no despreciable siempre que el valor del factor de ocupación ϕ no sea muy grande. A su vez también el gas se enfría como un resultado de la disminución de la energía de las partículas a través de eventos del tipo (2.9) con la pared móvil. Así el proceso es *adiabático* tanto mecánicamente como termodinámicamente: el calor intercambiado es nulo y la energía se redistribuye en el gas lo suficientemente rápido para observar un cambio apreciable en la dirección de expansión.

Sin embargo, a medida que la velocidad de desplazamiento del pistón c aumenta, se observa una disminución del valor γ_{medido} . Esto ya es conocido en múltiples áreas de la ingeniería y astrofísica, como por ejemplo en el ámbito de los motores diésel. Aumentar la velocidad de expansión (respectivamente, compresión) resulta de un gran interés, pues en el caso de los motores diésel permite alcanzar altas revoluciones rápidamente. El problema es que una disminución del índice de politropía implica que un cambio del volumen no transmitirá la energía de forma eficiente al gas, reduciendo la eficiencia del motor.

En el caso cuasiestático la velocidad del pistón queda relegada a simplemente un elemento que extrae energía de las partículas a través de los eventos (2.9), en la que su velocidad c se reduce a una variable mecánica. La única condición necesaria es que sea pequeña y produzca un cambio en el volumen del sistema perceptible, después de un gran tiempo. Ahora la siguiente pregunta es directa, ¿Pequeña en relación a qué? Eso es lo que discutiremos en la siguiente sección.

⁶Otra forma de verlo más puramente termodinámica es la que propone [Landau, 1986] en su capítulo 12. Al provocar una fluctuación la temperatura y el volumen son dos magnitudes no correlacionadas, de modo que el valor medio del producto de sus fluctuaciones es nulo. En el caso de volumen y presión esto no ocurre, por lo que siempre al ocurrir una fluctuación en una magnitud la medida de la otra estará sesgada y dependerá de la temperatura, macroscópicamente manifestándose en fenómenos de propagación o transporte.

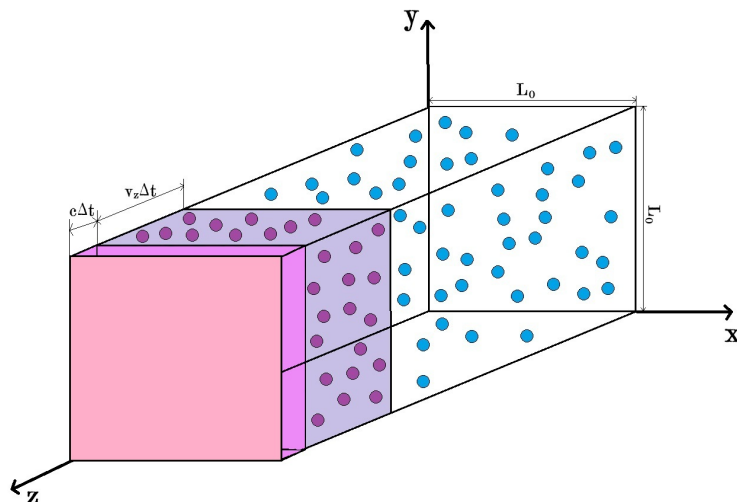


Figura 4.2: Representación del sistema estudiado. Como puede verse en un cierto Δt las partículas que colisionarán con la pared móvil (morada) serán las que pertenezcan a la región coloreada.

4.2. Caso no cuasiestático

La disminución del coeficiente de dilatación adiabática observada durante de las simulaciones sugiere que un cambio en el volumen del sistema implica una menor variación en la temperatura del mismo (en el caso de la expansión). Dado que la temperatura está directamente relacionada con la energía cinética media del sistema, para el estudio de este caso deberemos hacer un conteo. Esto lo podemos hacer muy fácilmente con *teoría cinética de gases*.

Vamos a estudiar el caso de la expansión. Por simplificar imaginémonos que el pistón inicialmente está fijo. La densidad de partículas por unidad de volumen es N/V , despreciando el volumen que ocupan las partículas. En un cierto Δt la partícula N habrá recorrido una cierta distancia $v_z^N \Delta t$. Por tanto en un cierto tiempo Δt el número de colisiones con la pared no será más que la densidad de partículas multiplicada por el área de la caja y por el espacio que recorre cada partícula en la dirección z . Por tanto, el número de partículas con velocidad entre v_z y $v_z + dv_z$ que colisionarán por unidad de tiempo será $d\nu_{v_z}$

$$d\nu_{v_z} = L_o^2 \frac{N}{V} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T}} v_z \exp(-m_o v_z^2 / 2k_b T) dv_z \quad (4.11)$$

Este razonamiento es muy similar al seguido por [Landau, 1986] en §39. En el caso de que el pistón permaneciese inmóvil ese sería el conteo. Sin embargo dado que la pared se desplaza a velocidad c , el número de partículas que colisionarán en un Δt será menor, pues serán aquellas que pertenezcan al paralelepípedo de longitud $(v_z - c)\Delta t$. Físicamente esto es la no contribución al conteo de aquellas partículas a las que la pared 'se les escapa', como puede observarse en la Fig. 4.2. Así, el número de partículas que colisionan por unidad de tiempo con la pared será

$$d\nu_{v_z} = L_o^2 \frac{N}{V} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T}} (v_z - c) \exp(-m_o v_z^2 / 2k_b T) dv_z \quad (4.12)$$

Para calcular la energía que pierde el sistema por unidad de tiempo, solo nos queda calcular el cambio de energía por colisión. Dado que después de la colisión con el pistón la partícula N emerge con velocidad $v'_z = 2c - v_z$, es sencillo ver que el cambio de energía cinética de la partícula es

$$\Delta E_N = \frac{1}{2}m_o(v'_z)^2 - \frac{1}{2}m_o v_z^2 = -2m_o c(v_z - c) \quad (4.13)$$

Y esto ocurrirá para todas aquellas partículas que reboten en la pared. Como conocemos el número de colisiones por unidad de tiempo para una cierta velocidad comprendida entre v_z y $v_z + dv_z$, la variación de energía a lo largo del tiempo no será más que el producto de la frecuencia de las colisiones (4.12) por el cambio de energía por colisión, dado que todas las partículas tienen la misma masa:

$$\Delta E dv_z = -2L_o^2 m_o c \frac{N}{V} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T}} (v_z - c)^2 \exp(-m_o v_z^2 / 2k_b T) dv_z \quad (4.14)$$

Por tanto, integrando en el rango de velocidades que alcanzan la pared obtenemos finalmente el cambio de energía del sistema a lo largo de un cierto Δt

$$\frac{\Delta E}{\Delta t} = -2L_o^2 m_o c \frac{N}{V} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T}} \int_c^\infty (v_z - c)^2 \exp(-m_o v_z^2 / 2k_b T) dv_z \quad (4.15)$$

Dado que tenemos resolución suficiente en los saltos temporales (son del orden de 0,01), no es una aproximación descabellada dar el salto al continuo, aunque simplemente sea para clarificar la notación. La ecuación anterior representa una ecuación diferencial no lineal, que vamos a escribir en términos del volumen aplicando la regla de la cadena, pues $V = L_o^2(L_o + ct)$ a lo largo de la simulación

$$\frac{dE}{dV} = -2m_o \frac{N}{V} \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T}} \int_c^\infty (v_z - c)^2 \exp(-m_o v_z^2 / 2k_b T) dv_z \quad (4.16)$$

Detengámonos a estudiar la ecuación (4.16). Como casos asintóticos presenta dos: Velocidad de expansión nula e infinita. En el caso de $c \rightarrow \infty$ tendríamos que el cambio de energía del gas con respecto del volumen es nulo. Esto es perfectamente compatible con los resultados experimentales para gases enrarecidos, pues representa el experimento de Joule de la *expansión libre de un gas ideal*.

En el caso $c \rightarrow 0$ ocurre algo muy interesante. Tenemos que para una temperatura fija, el cambio de la energía con respecto al volumen es proporcional a la integral (4.16) extendida a todas las velocidades positivas. Esencialmente esto significa que *la velocidad de las partículas es considerablemente mayor que la del pistón*. Tomando límite de $c \rightarrow 0$ en (4.16) podemos calcular analíticamente el valor de la integral

$$\int_0^\infty v_z^2 \exp(-m_o v_z^2 / 2k_b T) dv_z = \frac{\sqrt{\pi/2}}{(m_o/k_b T)^{3/2}} \quad (4.17)$$

De forma que (4.16) después de un trabajo de simplificación resulta ser nada más que

$$\frac{dE}{dV} = -\frac{Nk_b T}{V} = -p \quad (4.18)$$

Que es la expresión del trabajo reversible realizado por el gas. Así se ve muy claro qué significaba que la velocidad del pistón era *muy pequeña*. Cuando la velocidad de expansión

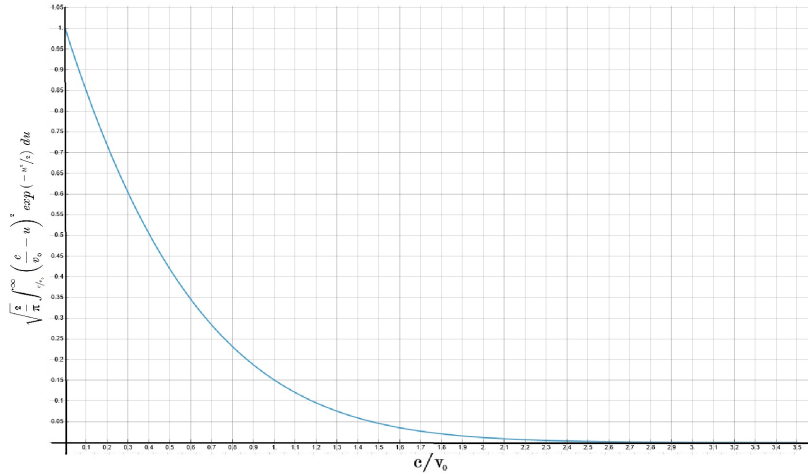


Figura 4.3: Integral de (4.20) en función del límite inferior. En ella todos los parámetros involucrados resultan adimensionales. Podemos ver que en cuanto c se vuelve aproximadamente el triple de nuestra unidad de medida se elimina completamente la contribución de trabajo del gas.

(o de compresión) del pistón es muy pequeña en relación a la velocidad cuadrática media de las partículas en la dirección de cualquiera de los tres ejes cartesianos el proceso resulta ser *cuasiestático*.

Vistos ya los casos límite veamos qué ocurre con velocidades de expansión del mismo orden de magnitud. Para facilitar el posterior tratamiento de los resultados, vamos a adimensionalizar la integral de (4.16) expresándolo en relación a la velocidad cuadrática media de las partículas en la dirección de uno cualquiera de los ejes. Para eso definimos el siguiente cambio de variables

$$u = v_z/v_o \quad \text{siendo} \quad v_o = \sqrt{\frac{k_b T}{m_o}} \quad (4.19)$$

Así transformamos (4.16) en una expresión un poco más sencilla de escribir

$$\frac{dE}{dV} = -\frac{Nk_b T}{V} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{c/v_o}^{\infty} \left(\frac{c}{v_o} - u \right)^2 \exp(-u^2/2) du \quad (4.20)$$

Intuitivamente podemos ver la ecuación (4.20) como una muestra de que el proceso de expansión no es óptimo. Si la pared se moviese a velocidad casi nula a lo largo de un tiempo muy grande las partículas del gas tendrían tiempo de alcanzarla y redistribuir la energía entre los $3N$ grados de libertad para el momento. Ésto correspondería a la presión de equilibrio en cualquier parte del interior de la caja, pues se distribuiría uniformemente. Aquí es muy importante la dependencia de la integral con la temperatura: En cuanto la pared se desplaza a una velocidad apreciable ya no todas las partículas podrán transmitir momento, pues aquellas por debajo de c quedarán excluidas. De ahí la dependencia en el límite inferior. A su vez el momento que transmiten a la pared es menor, pues en el sistema de referencia de la pared las partículas que la alcanzan se acercan a velocidad $v_{rel} = v - c$, de ahí el prefactor de la exponencial.

Siempre hay que tener en cuenta que los parámetros de la integral son adimensionales, pues c está en relación a v_o y la integral es invariante bajo transformaciones del tipo

$I(c/v_o) = I(\lambda_c/\lambda_{v_o})$, luego la naturaleza de este cambio se debe *exclusivamente* a este conteo microscópico. Por tanto mientras mayor sea la temperatura del sistema mayor será la transmisión de momento hacia las paredes y más se acercará al caso cuasiestático. Hasta aquí el análisis del trabajo efectuado. Dado que no incluimos las razones físicas de por qué el pistón se mueve no podemos hacer razonamientos más allá de las propiedades intrínsecas del gas. Aún así tenemos que explicar *por qué disminuye el coeficiente de dilatación adiabático*. Es aquí donde tenemos que hacer una de las hipótesis más restrictivas.

Equilibrios locales

Dada una perturbación en las velocidades de un grupo de partículas cercanas a la pared, ésta se reparte de forma muy rápida en la vecindad del pistón. Esto significa que existe un equilibrio térmico local en regiones pequeñas aunque macroscópicas del gas.

Esta aproximación funciona siempre y cuando los gradientes de las propiedades macroscópicas sean lo suficientemente pequeños. En el caso de la presión ya vimos que en general esto no ocurre, pero con la temperatura se cumple en un rango mayor. Así podemos suponer que cada región separada del espacio (macroscópica en relación a los radios de las partículas) está en equilibrio térmico aunque el sistema concebido como un todo no lo esté. Así la función de distribución en cada elemento de volumen es la de Maxwell en el equilibrio⁷. Bajo esta suposición, existe una relación directa entre la energía interna del gas de esferas duras y la temperatura, pues:

$$dE = nC_v dT \quad (4.21)$$

Es muy importante recordar la gran restricción de la aproximación que hemos tomado: dado que las partículas ocupan un volumen muy pequeño cada una constituye un subsistema cerrado hasta el instante de algún evento, por lo que suponer que cada elemento de volumen de las regiones está descrito por la distribución de Maxwell en el equilibrio es equivalente a despreciar los procesos disipativos tanto de viscosidad como de conducción térmica. Si sustituimos (4.21) en (4.20) obtenemos

$$\frac{dT}{dV} = -\frac{RT}{c_v V} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{c/v_o}^{\infty} \left(\frac{c}{v_o} - u \right)^2 \exp(-u^2/2) du \quad (4.22)$$

Donde R es la constante de los gases ideales. Así aplicando la regla de Mayer (D.12) obtenemos una relación en términos de γ

$$\frac{dT}{dV} = \frac{(1-\gamma)T}{V} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{c/v_o}^{\infty} \left(\frac{c}{v_o} - u \right)^2 \exp(-u^2/2) du \quad (4.23)$$

Algo verdaderamente curioso es que la única diferencia que existe con el caso reversible es el factor multiplicativo, pues derivando (4.7) obtenemos exactamente la misma ecuación para la adiabática con la salvedad de que la integral no aparece.

La ecuación (4.23) representa una ecuación integral no lineal difícil de resolver en general. Aún así se pueden obtener ideas cualitativas acerca de por qué medíamos un índice menor cuando aumentaba la velocidad de expansión. Si nos fijamos en la Fig. 4.3 vemos que a medida que c se hace mayor tenemos una menor contribución de la integral. Por tanto la

⁷El lector interesado sobre una discusión más pormenorizada basada en la ecuación del transporte de Boltzmann puede acudir a las secciones §3 y §5 de [Landau, 1981]

pendiente que realmente mediremos al ajustar a la relación (4.7) será en primera aproximación un término proporcional a la integral de conteo.

Aprovechando la semejanza de las relaciones podemos hacer una estimación del valor del coeficiente adiabático del proceso a través del valor de la integral. Si la temperatura no cambia mucho a lo largo del proceso se puede suponer:

$$\gamma_{\text{medido}}/\gamma \approx \sqrt{\frac{2}{\pi}} \int_{c/v_o}^{\infty} \left(\frac{c}{v_o} - u \right)^2 \exp(-u^2/2) du \quad (4.24)$$

Así se puede estimar el valor del índice de politropía de la expansión. Por ejemplo para 600 partículas con un factor de ocupación del 0,1 % y $c = 0,2$ el valor de la integral resulta ser 0,718723, de modo que

$$\gamma_{\text{medido}} \approx 0,718723 \cdot \frac{5}{3} = 1,198 \quad (4.25)$$

El valor obtenido de la simulación es de $1,4282 \pm 0,0001$. En este caso el error relativo es de en torno al 16 %. Es un error considerable, pues se basa en que a lo largo de toda la curva (4.23) la integral es constante, cuando a medida que el gas se enfría c/v_o es más grande, de forma que el valor de la integral decrece. Esto tiene completo sentido físico, pues a medida que el sistema se enfría menos partículas alcanzan la pared móvil, de modo que la variación de energía con el volumen es más pequeña.

4.2.1. Curva adiabática mediante algoritmo RK4. Resultados

Ya hemos visto que interpretar la integral de (4.23) nos da una idea cualitativa de por qué disminuye el valor del coeficiente que medimos. Ahora vamos a ver otro posible método para obtener una medida de ese valor. El procedimiento a seguir es independiente de la simulación de dinámica molecular, luego podemos usar ambos métodos para contrastar y comparar resultados.

Lo que vamos a hacer es resolver (4.23) numéricamente. Suponiendo cierto el modelo que hemos tomado basado en cinética de gases vamos a aplicar un método de tipo *Runge-Kutta* y así obtener una terna de valores de la curva parametrizada por $(V, T(V))$ ⁸. Una vez tenemos los distintos puntos en el espacio de estados (T,V) ya solo nos queda ajustar los resultados a (4.7) tal y como hemos hecho en dinámica molecular.

Los datos que obtuvimos para una velocidad de $c = 0,3$, 400 partículas y un factor de ocupación del 0,1 % fueron los siguientes:

$$\gamma_{RK} = 1,33075 \pm 8 \cdot 10^{-5} \quad \& \quad \gamma_{DM} = 1,337 \pm 10^{-4} \quad (4.26)$$

Vemos que ambos valores coinciden dentro de un rango apreciable. En este caso la velocidad ya no se podría hacer pasar por infinitesimal, pues ya no es despreciable en relación a la velocidad de las partículas. Esto sucede porque no hay una conversión óptima de energía cinética de las partículas en trabajo, pues algunas no alcanzan la pared y las que la alcanzan lo hacen con una velocidad relativa menor que en el caso reversible.

⁸Una explicación completa del algoritmo el lector puede encontrarla en [Molina, 2020]. Si el lector quiere una breve explicación acerca de su implementación práctica puede acudir al Apéndice E.

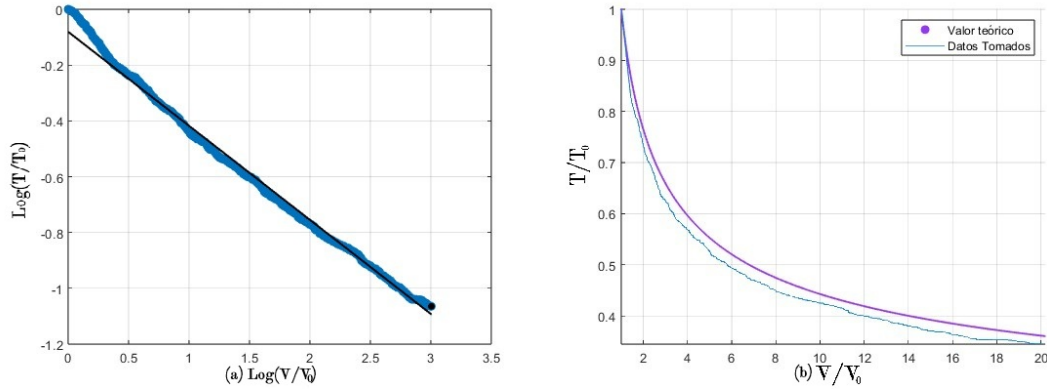


Figura 4.4: (a) Ajuste lineal a la ecuación (4.7) para la simulación de dinámica molecular. (b) Representación en variables (T, V) de las curvas adiabáticas obtenidas por ambos métodos.

Aún así, es importante recordar que el procedimiento que hemos seguido requiere de equilibrio termodinámico, aunque sea local. Puede verse que tanto la resolución de (4.23) como la simulación por dinámica molecular no proveen de resultados exactos, y difieren mucho a medida que la velocidad de expansión crece o las dimensiones de la caja son muy grandes, aunque para casos de velocidades no demasiado altas en relación a la velocidad cuadrática media resuelven con increíble exactitud. Puede verse esta dependencia en la Fig 4.5.

Por tanto podemos resumir los resultados obtenidos de forma que un proceso es cuasies-tático si la velocidad de expansión es lo suficientemente pequeña para que se verifiquen dos cosas:

- Sea lo suficientemente pequeña para que el número de partículas excluidas que no disponen de la velocidad suficiente para alcanzar la pared en un cierto periodo de tiempo sea despreciable frente al resto. En el momento en el que esto no se empieza a cumplir es cuando obtenemos disminuciones en las medidas de γ . Esta disminución desde la perspectiva atomista meramente surge como un caso de conteo, cierta fracción de las partículas no colisiona y las que lo hacen transmiten menos momento que con la pared en reposo o velocidad relativa despreciable.
- El cambio de energía cinética de las partículas tras la colisión no sea lo suficientemente grande. Así el cambio de momento lineal en la dirección de expansión de la caja permite redistribuirse sobre el resto de grados de libertad del sistema. En el momento en el que esto se deja de cumplir es cuando ya es imposible sostener la hipótesis de equilibrio termodinámico, pues aparece un gradiente térmico muy acusado en la región próxima a la pared provocando un flujo de calor hacia ella. Esto es un proceso de primer orden de termodinámica del no equilibrio, que no se disipará hasta que un flujo de partículas lo haya compensado.

Ahora bien, la delimitación de qué tipo de proceso es cuasiestático o no lo determinará la tolerancia que tengamos a la hora de catalogar errores. Lo que es objetivo es que cuando la velocidad c empieza a ser considerable el trabajo efectuado por el gas es menor debido a la disminución del momento lineal neto transferido a la pared, aún teniendo equilibrio termodinámico local⁹.

⁹El lector interesado acerca del tratamiento de las fluctuaciones y de la termodinámica del no equilibrio puede acudir a la tercera sección de [Callen, 1985]. Basándose en el clásico argumento de Boltzmann de que la

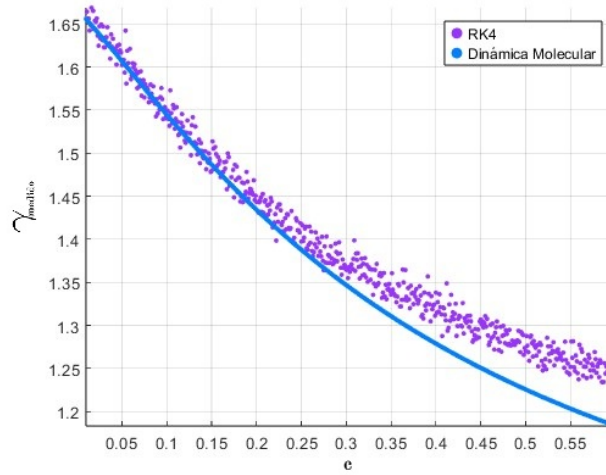


Figura 4.5: Resultados obtenidos para distintas simulaciones de ambos métodos. Vemos una completa correlación para el caso en el que la aproximación (4.21) resuelve, pues existe equilibrio térmico local. Sin embargo a medida que la velocidad del pistón es mayores vemos que (4.23) tiende a sobreestimar el valor del coeficiente.

Los problemas surgen cuando la velocidad c ya es aproximadamente igual a la velocidad media de las partículas en esa dirección preferencial de expansión. Si nos fijamos bien en la Fig. 4.5, vemos que la ecuación (4.23) tiende a *sobreestimar el valor medido de γ* . Esto ocurre porque bajo la hipótesis de equilibrio local estamos despreciando los gradientes de las coordenadas intensivas (presión y temperatura) asociadas a las magnitudes extensivas (volumen y energía), evitando una termodinámica del no equilibrio. Estos efectos provocan en la realidad que las relaciones estadísticas que manejamos pierdan completo significado, pues la única conexión *semántica* que tienen con la termodinámica es a través de la conexión de la entropía en el *equilibrio* con los entes estadísticos que representan los conjuntos [Emch, 2002].

Para poder ir más allá y conectar por tanto los resultados de dinámica molecular para velocidades mayores con resultados termodinámicos, primero tendríamos que entender las relaciones que existen entre las magnitudes estadísticas definidas sobre el espacio de fases y las correcciones que hacemos a primer orden en la termodinámica del no equilibrio.

configuración más probable es la que maximiza la entropía, realiza un desarrollo de la entropía en torno a este punto y de ahí surgen las distintas corrientes asociadas a estos gradientes de temperatura y presión

Capítulo 5

Conclusiones finales del trabajo. Próximas vías de estudio.

Y hasta aquí llega este trabajo de fin de grado. Después de todo llegamos a un punto similar al que partimos, trazando un círculo, pero ligeramente desplazado. Hemos conseguido llevar a la práctica la intuición de pensadores como *Maxwell* y *Boltzmann*, observado las dinámicas conceptuales de sus idealizaciones: los átomos vistos como esferas duras. Porque no nos olvidemos, la definición inicial de la que partimos define el círculo que generamos.

Desde su punto de partida pudimos estudiar las características de las estructuras que generan sistemas de muchos de estos elementos, como una simple consecuencia de las leyes de conservación de la energía y del momento. Hemos profundizado en los problemas prácticos para representar estas partículas y en cómo se manifiestan, para abarcar el problema desde el que partimos en un principio: explicar por qué se enfría un gas en una expansión adiabática.

La conclusión claramente es sencilla, en términos de los únicos conceptos elementales de los que partimos: las colisiones con la pared móvil *modifican* la energía de las partículas. Incluso nuestras observaciones nos llevaron más allá, hasta topar con problemas más profundos: ¿Cómo describimos cuantitativamente expansiones no cuasiestáticas? ¿Cuál es la naturaleza de esos fenómenos de transporte? ¿Son las simulaciones dignas de ser calificadas como 'fiables'?

Toda respuesta viene de la mano de una pregunta, y todas ellas son asuntos de la *termodinámica de los procesos irreversibles*. Dado que cada sistema tiene un tiempo característico, es muy posible que todas las respuestas no sean *genéricas*, siendo casos contingentes y particulares de esta rama de la física.

Por último, vamos a dejar abiertas posibles vías de continuación de este trabajo que el espacio no permitió seguir. La primera podría ser el estudio fuera del equilibrio de este sistema, que aunque es un asunto muy complejo; sería muy bonito. La segunda estaría relacionada más que con un estado de equilibrio con un estado estacionario: la acústica, ver la termodinámica de nuestra idealizada caja como la termodinámica de una flauta. Algo que no hemos mencionado es que si la velocidad de expansión c es muy alta se miden ondas acústicas, permitiendo medir la velocidad del sonido. Explicar a nivel microscópico por qué se forma una onda estacionaria en un medio gaseoso también podría ser un trabajo muy interesante, para nada sencillo pero abaricable. Aún así los problemas siempre seguirán siendo del pensador frente a la complejidad, del pensador frente a la elección de las partes y del todo.

Apéndice A

Potencial de esferas duras

Generalmente son casos de interés aquellos en los que la energía se conserva. Es decir, aquellos sistemas descritos por hamiltonianos que presentan simetría bajo traslación espacial y que no tienen dependencia explícita con el tiempo. Bajo estas condiciones, fijar un modelo de potenciales nos proporcionará la misma información que un modelo de fuerzas, pues

$$\vec{F}^{ij} = -\frac{\partial U_{ij}}{\partial \vec{x}^i} \quad (\text{A.1})$$

Nosotros queremos acercarnos lo máximo posible al modelo de gas ideal, por tanto en nuestro caso supondremos que las partículas que componen nuestro sistema son esferas duras, con un cierto radio que denotaremos por R . Más allá del volumen que ocupan, estas esferas no interaccionan entre ellas, por lo que salvo un periodo muy corto durante colisiones las partículas trazarán trayectorias rectilíneas en las que su momento sea constante. Así, supusimos que el potencial de las partículas venía dado por uno similar al de un pozo cuadrado de potencial infinito, pero al revés:

$$U_{ij} = \begin{cases} \infty & \text{si } r_{ij} < 2R \\ 0 & \text{si } 2R \leq r_{ij} \end{cases} \quad (\text{A.2})$$

Donde r_{ij} describía la distancia medida entre la partícula i y la j . La distancia relativa entre el proyectil y la partícula blanco medida en el sistema de referencia centrado en el centro de masas de una de las dos. Es importante tener en cuenta que este potencial no proporciona ningún tipo de información de la estructura de las partículas que componen nuestro sistema. Esto es completamente lógico, pues el potencial (A.2) es físicamente irreproducible. Aún así vamos a aproximararlo mediante un modelo muy sencillo e instructivo de fuerzas finitas.

Supongamos una esfera dura, una bola de billar. Si fijamos el sistema de referencia en su centro de masas inicialmente parte con momento lineal nulo. Cuando llega otra bola que colisiona con ella esta observa un cambio en su momento lineal p' en el que se conserva la energía, pues la colisión es perfectamente elástica. Nosotros no conocemos la forma de la fuerza durante la colisión, tomará formas muy complejas que dependerán de su estructura. Aún así supondremos que se distribuye de forma más o menos uniforme a lo largo de un pequeño intervalo Δt . Esto es:

$$F_{\Delta t}(\tau) = \begin{cases} p'/\Delta t & \text{si } 0 \leq \tau \leq \Delta t \\ 0 & \text{si } \Delta t \leq \tau \end{cases} \quad (\text{A.3})$$

Por tanto, dadas las consideraciones de simetría del potencial (*a priori* solo dependiente de r , pues no hay dirección privilegiada) podemos integrar la fuerza en (A.1) de forma

'adiabática' suponiendo que la perturbación se traslada de forma instantánea a lo largo de la bola de billar obteniendo la forma del potencial

$$U_{\Delta t}(\tau) = \begin{cases} p'/\Delta t(r - R) & \text{si } 0 \leq \tau \leq \Delta t \\ 0 & \text{si } \Delta t \leq \tau \end{cases} \quad (\text{A.4})$$

Donde hemos aplicado la condición de contorno $U_{\Delta t}(R) = 0$ dado que más allá de su estructura la partícula es no interactuante. En el límite de colisión instantánea vemos que recuperamos (A.2) para el instante de tiempo t (único), que es en el que existe la colisión. Por eso afirmábamos que los eventos eran *puntuales*. Por concluir, nosotros en cualquier momento podemos obtener el momento de la partícula para un cierto t mediante integración de (A.3) gracias a la segunda ley, así

$$p(t, \Delta t) = \int_0^t F_{\Delta t}(\tau) d\tau = \begin{cases} p' & \text{si } \Delta t \leq t \\ p't/\Delta t & \text{si } 0 \leq t \leq \Delta t \\ 0 & \text{resto} \end{cases} \quad (\text{A.5})$$

Vemos que si tomamos el límite

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} p(t, \Delta t) = \begin{cases} p' & t > 0 \\ \infty & t = 0 \\ 0 & t < 0 \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Obtenemos que el momento es p' a partir de que t es positivo y 0 para el resto menos para el 0, en el que diverge. Esto es el comportamiento de una delta de *Dirac*, como era de esperar, pues la única forma de que la trayectoria presentase una discontinuidad evitable es a través de la delta. Así, bajo las hipótesis de simetría y de colisión instantánea llegamos a entender las dimensiones de (A.2). Vemos que de alguna forma el momento (A.6) guarda una parte del momento (p') que le transfiere otra partícula, y sobre todo que en el instante después de la colisión la partícula permanece en *movimiento rectilíneo uniforme* como habíamos supuesto.

Apéndice B

Eliminación de correlaciones

En este apéndice vamos a indagar de una forma un poco más teórica acerca de las estructuras que induce la relación (2.5). Haremos unos cálculos para dos casos: en el primero etiquetaremos una partícula y le seguiremos la traza a lo largo de las colisiones que sufra con un 'reservorio' de partículas blanco $j_1, j_2, \dots, j_m$ con las que se irá cruzando. En el segundo consideraremos el sistema aislado como un todo en cuanto al número de partículas e introduciremos un formalismo que hemos ideado, que nos permite transformar la complejidad dinámica del sistema en una serie de trasformaciones algebraicas dando una descripción en términos de operadores que conocemos, para terminar estimando el grado de correlación de una simulación con respecto a sus condiciones iniciales.

B.1. Estudio individual de la partícula

Cuando una partícula i sufre una colisión, en virtud de la conservación del momento lineal se verifica (2.5). Supongamos que sufre su colisión número m . Aplicando (2.5) tenemos que

$$\vec{p}_i^m = \vec{p}_i^{m-1} - [(\vec{p}_i^{m-1} - \vec{p}_{j_m}) \cdot \hat{r}_{ij_m}] \hat{r}_{ij_m} \quad (\text{B.1})$$

Si nos paramos a analizar esta ecuación, podemos ver que tenemos una combinación lineal del momento de la partícula j_m que impacta con la partícula i y el momento que tenía la partícula antes de la colisión. Formalmente lo podemos representar en forma de operadores, uno que actúa sobre el momento pasado de la partícula i y otro sobre el momento pasado de la partícula j_m . Definimos el operador

$$A_m = I - \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}^T \quad (\text{B.2})$$

Donde podemos identificar A_m como el proyector complementario al eje que pasa por los centros. Así podemos reescribir el cambio de momento de la partícula i como

$$\vec{p}_i^m = A_m \vec{p}_i^{m-1} + \vec{b}_m \quad \text{siendo} \quad \vec{b}_m = (\hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}^T) \vec{p}_{j_m} \quad (\text{B.3})$$

Así se ve de forma más clara que una colisión elástica puede entenderse como una *transformación afín* del momento de la partícula. Físicamente podemos entender que el operador A_m es de mezcla, y el término afín enteramente depende de la partícula j_m . Podemos aplicar de forma sucesiva esto a la partícula i , que parte de unas condiciones iniciales $\vec{p}_i^0$. Así

surgiría esta cadena de aplicaciones de este operador:

$$\vec{p}_i^1 = A_1 \vec{p}_i^0 + \vec{b}_1 \quad (\text{B.4})$$

$$\vec{p}_i^2 = A_2 A_1 \vec{p}_i^0 + A_2 \vec{b}_1 + \vec{b}_2 \quad (\text{B.5})$$

$$\vec{p}_i^3 = A_3 A_2 A_1 \vec{p}_i^0 + A_3 A_2 \vec{b}_1 + A_3 \vec{b}_2 + \vec{b}_3 \quad (\text{B.6})$$

$$(\text{B.7})$$

Ahora detengámonos por un momento. El momento con el que emerge la partícula podemos siempre separarlo en dos contribuciones físicamente distinguibles. La primera corresponde a la condición inicial con la que partió la partícula i y la segunda que es el momento que le han transferido el resto de partículas. Esta condición inicial físicamente no debería contribuir en nuestro sistema si queremos que la simulación sea fiel, dado que esas condiciones iniciales dependen de nuestra propia elección de cómo distribuir las entre las partículas. Entonces podríamos hacernos la siguiente pregunta ¿Influyen realmente en la dinámica del sistema? Al fin y al cabo el *Stosszahlansatz* o caos molecular que sostenía *Boltzmann* imponía que estas correlaciones se eliminaran en *cada colisión*.

Vemos que en la definición del operador A_m no aparece explícitamente el momento de las partículas. Solo depende de la orientación de la recta de centros. Aplicar el operador geoméricamente consiste en proyectar sobre el subespacio ortogonal a la recta de centros, es decir, reducir en uno la dimensión del espacio. De esta forma la aplicación sucesiva de operadores sobre el momento inicial al final lo acaba llevando al subespacio nulo, siempre que las distintas colisiones no ocurran a lo largo de ejes de centro colineales. Por tanto solo serán necesarias tres colisiones no repetidas para eliminar completamente la correlación del momento de la partícula con el momento inicial. En el caso de estudiar un gas que se mueve a lo largo de d dimensiones, llegaríamos a la conclusión de que necesitará d colisiones no colineales para eliminar la completa dependencia de las condiciones iniciales.

Además mediante este razonamiento podemos ir más allá, pues el número de colisiones que necesita una partícula para eliminar las condiciones iniciales es independiente de la distribución de velocidades que asignemos al inicio, solo basta con que las partículas puedan alcanzar todos los puntos del espacio. Esto no significa bajo ningún caso que el sistema esté en equilibrio. Claramente esto es una condición necesaria para que el sistema se encuentre en equilibrio y la física estadística funcione, pero el inverso no tiene por qué darse necesariamente, como por ejemplo en el caso de una dimensión.

Aquí el operador A_m es el operador nulo, de forma que no hay mezcla entre los momentos de la partícula j_m y la i , simplemente un intercambio exacto forzado por la degeneración en las leyes de conservación del momento lineal y la energía. Aquí las correlaciones se eliminan automáticamente tras la primera colisión, pero la distribución de velocidades nunca cambia pues los momentos se transmiten íntegros. En otras palabras, el cambio del momento está mediado por el término $\vec{b}_m$ afín que depende enteramente de la naturaleza del momento de la partícula con la que colisiona, y al sólo poder acceder a una zona delimitada del espacio siempre colisionará con las mismas partículas, intercambiando momentos. Así las distintas colisiones se reducen a meras trasposiciones de las distintas condiciones iniciales de las partículas, incapaces de alcanzar un equilibrio.

Para este último razonamiento hemos necesitado ir más allá de centrarnos solo en la partícula i , hemos tenido que incluir las otras partículas. Este apartado ha servido para

entender las partículas de forma individual, pero vemos que los razonamientos en torno al operador de mezcla A_m son insuficientes. Así al centrarnos solo en una partícula que colisiona con 'otras' irremediamente surgía el término afín, como indicación de que es necesario tener en cuenta el resto del sistema.

B.2. Generalización al sistema aislado

Vamos a ir un poco más allá, considerando el choque entre dos partículas i y j , dos partículas arbitrarias de un total de N . El cambio de momento viene regido por (2.5), vamos a intentar buscar una notación similar a la anterior que nos permita describirlo. Definamos dos vectores formados por los momentos lineales de todas las partículas:

$$\vec{P} = \begin{pmatrix} \vec{p}_1 \\ \vdots \\ \vec{p}_i \\ \vdots \\ \vec{p}_j \\ \vdots \\ \vec{p}_N \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{3N}, \quad \vec{P}' = \begin{pmatrix} \vec{p}'_1 \\ \vdots \\ \vec{p}'_i \\ \vdots \\ \vec{p}'_j \\ \vdots \\ \vec{p}'_N \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{3N}$$

Nos queda definir un operador que actúe sobre los vectores $\vec{p}_i$ y $\vec{p}_j$ de acuerdo a (2.5). El primer término es claro, pues no es otra cosa que el operador identidad. Sin embargo, necesitamos añadir un término que nos mezcle la proyección de la diferencia de momentos sobre el subespacio que buscamos. Esto lo podría hacer el proyector del siguiente vector

$$\hat{u} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ \hat{r}_{ij} \\ \vdots \\ -\hat{r}_{ij} \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^{3N}$$

De esta forma podemos escribir las relaciones (2.5) de forma más compacta de la siguiente manera:

$$\vec{P}' = S(\hat{u})\vec{P} \quad \text{con} \quad S = (I - \mathbf{z}\hat{u}\hat{u}^T) \quad (\text{B.8})$$

La información almacenada en (2.5) contiene exactamente la misma que en (B.8), incluyendo la condición de que los momentos de las demás partículas que no intervienen en la colisión se mantienen invariantes. A su vez, escribiéndolo de esta forma surge de manera natural la interpretación geométrica de la colisión en este espacio que hemos definido: cada colisión resulta ser una *reflexión de Householder* a lo largo del eje $\hat{u}$.

Así en la base canónica resulta ser un operador diagonal por cajas, donde hay $3N - 6$ unos y luego el operador proyectivo que actúa sobre el momento restringido a las partículas i y j :

$$S = \begin{pmatrix} I_3 & 0 & & \dots & & 0 \\ 0 & \ddots & & & & \\ \vdots & & I_3 - \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}^T & \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}^T & & \\ & & \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}^T & I_3 - \hat{r}_{ij} \hat{r}_{ij}^T & & \\ & & & & \ddots & \\ 0 & & & & & I_3 \end{pmatrix} \quad (\text{B.9})$$

La descripción de la colisión en términos de S presenta múltiples ventajas. La primera de ellas es que podemos trazar la evolución del sistema de forma muy cómoda, simplemente contando productos sucesivos de matrices del tipo (B.9). La segunda de ellas a nivel de categorización. Existen muchas formas de redistribuir momentos compatibles con las ligaduras de energía y momento, y después de varias colisiones es imposible extraer información a través de una lista de ecuaciones del tipo (2.5). En cambio con (B.8) el problema se transforma en un producto sucesivo de matrices de las mismas propiedades, *transformaciones de Householder*.

Así de esta forma tan natural podemos ver propiedades que *a priori* no resultaban tan evidentes. Dado que los vectores $\hat{r}_{ij}$ son unitarios, el determinante de (B.9) es -1, como reflexión que resulta ser. Esto significa que inducir una transformación sobre el espacio de fases de nuestro sistema lo único que hace es un cambio de orientación de los momentos, pero preserva el volumen. También basta con efectuar un simple cálculo sencillo de multiplicación de matrices para ver que (B.9) mantiene la estructura simpléctica. Esto significa que la transformación (B.8) resulta ser una transformación canónica. Así las ecuaciones de *Hamilton* se mantienen invariantes después de cada evento discreto, como debería de ser.

B.2.1. Estimación de las correlaciones

Dadas dos funciones f y g definidas sobre la recta real, es común definir su función de correlación temporal según [Haile, 1992]

$$c(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau f(t_0) g(t_0 + t) dt_0 \quad (\text{B.10})$$

Así vamos acumulando sumas a lo largo del dominio de ambas funciones, y si presentan ruido aleatorio $c(t)$ resulta ser nulo. Por tanto, nosotros lo que vamos a hacer particularizar para nuestro caso, donde tenemos unas condiciones iniciales constantes, $\vec{P}^0$ y el vector de momentos tras la m -ésima colisión, $\vec{P}^m$. El vector de momentos cambia a saltos discretos a medida que se suceden los eventos, por tanto la integral se transforma en una suma a los distintos estados discretos que toma:

$$c(n) = \frac{1}{\|\vec{P}^0\|^2} \frac{1}{n+1} \sum_{m=0}^n \vec{P}^0 \cdot \vec{P}^m \quad (\text{B.11})$$

Donde hemos dividido por el momento inicial para normalizar. Conocemos todos los elementos de (B.11) a excepción de los valores que toma el momento a lo largo de los distintos eventos. Sabemos que será aquel vector que emerja después de aplicar a las condiciones iniciales n *transformaciones de Householder* sucesivas, pero no podemos factorizarlo como en (B.8), pues no conocemos el eje a través del cual se efectúa la reflexión.

Aunque no conocemos explícitamente el conjunto de matrices que nos permiten conectar las condiciones iniciales y las finales, sí conocemos sus propiedades. Al inicio de la simulación, las posiciones de las partículas están sorteadas aleatoriamente, así como las direcciones de sus momentos. Por tanto es de esperar que la sucesión de matrices $S_m S_{m-1} \dots S_1$ sea bajo una muy buena aproximación independientes estadísticamente. Esto se ve muy claro, desde que cada uno de los ejes $\hat{u}_k$ tienen direcciones y choques independientes, dado que es altamente improbable que las partículas colisionen siempre en el mismo eje de centros¹.

Bajo esta hipótesis podemos suponer que la cadena de $\vec{P}^m$ son una serie de mezclas que 'autopromedia' las fluctuaciones si el número de eventos es muy grande, amparándonos en la ley de los grandes números². Así, podemos sustituir el valor real de $\vec{P}^m$ por su valor medio.

$$c(n) = \frac{1}{\|\vec{P}_0\|^2} \frac{\vec{P}_0}{n+1} \cdot \sum_{m=0}^n \vec{P}^m \approx \frac{1}{\|\vec{P}_0\|^2} \frac{\vec{P}_0}{n+1} \cdot \sum_{m=0}^n \mathbb{E}[\vec{P}^m] \quad (\text{B.12})$$

Y ahora solo nos quedaría calcular el valor medio del momento. Nosotros sabemos que el valor de $\vec{P}^m$ está conectado causalmente a través de una serie de reflexiones del tipo (B.8) con las condiciones iniciales del problema. Por tanto su valor esperado vendrá dado por el valor esperado del operador $S_m S_{m-1} \dots S_1$ aplicado a las condiciones iniciales

$$\mathbb{E}[\vec{P}^m] = \mathbb{E}[S_m S_{m-1} \dots S_1] \vec{P}_0 \quad (\text{B.13})$$

De esta forma el valor esperado del vector de momentos depende explícitamente de la distribución de orientaciones que tomen las partículas. Esto es un asunto complejo en general, sobre todo en distribuciones de partículas alejadas del equilibrio con grandes gradientes de concentración. Sin embargo en nuestro caso resulta que estaríamos tratando con un fluido *homogéneo*, por tanto la distribución de los ejes de centros de las distintas colisiones de partículas resultan isótropos bajo muy buena aproximación. Así simplemente el valor esperado de cada reflector R_k resulta ser el de una distribución uniforme³

$$\mathbb{E}[S_k] = \mathbb{E}[I_{3N} - 2\hat{u}_k \hat{u}_k^T] = (1 - \frac{2}{3N}) I_{3N} \quad (\text{B.14})$$

Ahora, si el número de partículas es muy grande y sus posiciones están distribuidas aleatoriamente por el espacio, podemos suponer que el producto de los distintos reflectores es independiente estadísticamente, de esa forma tendríamos el valor esperado del momento:

$$\mathbb{E}[\vec{P}^m] = \mathbb{E}[S_m] \mathbb{E}[S_{m-1}] \dots \mathbb{E}[S_1] \vec{P}_0 = (1 - \frac{2}{3N})^m \vec{P}_0 \quad (\text{B.15})$$

Por tanto si sustituimos en la ecuación (B.12) obtenemos el siguiente valor para la función de correlación

$$c(n) \approx \frac{1}{\|\vec{P}_0\|^2} \frac{\vec{P}_0}{n+1} \cdot \sum_{m=0}^n (1 - \frac{2}{3N})^m \vec{P}_0 = \frac{1}{n+1} \frac{1 - (1 - \frac{2}{3N})^{n+1}}{1 - \frac{2}{3N}} \quad (\text{B.16})$$

¹Por ejemplo esto no ocurre cuando las partículas chocan en una dimensión, pues solo existe un eje posible.

²El lector preocupado por el error cometido por esta aproximación puede acudir a la siguiente subsección, donde lo acotamos.

³Esto puede verse como una manifestación del *principio de indiferencia*, dado que en el caso del gas de las simulaciones tenemos un conjunto de sucesos mutuamente excluyentes y exhaustivos. En caso de tener ligaduras manifestadas en forma de direcciones preferenciales, el principio de *máxima entropía* supondría una generalización de éste, y la distribución de probabilidad de los ejes de centros sería aquella que maximizase la entropía sujeta a esas ligaduras y no la uniforme.

Esencialmente

$$c(n) \approx \frac{3N}{2(n+1)} \left[1 - \left(1 - \frac{2}{3N} \right)^{n+1} \right] \quad (\text{B.17})$$

Vemos que para un número infinito de eventos ($n \rightarrow \infty$) la correlación con la posición inicial está totalmente anulada, de acuerdo a la hipótesis de *Boltzmann* en el equilibrio termodinámico. Y es que aunque no se eliminan las correlaciones en cada colisión como él aseguraba, la mezcla que producen las colisiones a lo largo de distribuciones aleatorias de ejes de centros terminan eliminando esas correaciones cuando el número es suficientemente grande. Hasta aquí podríamos llevar el análisis sin apelar a un modelo de 'partícula' más allá de sus simetrías. Vemos que en el límite termodinámico no es necesario especificar la naturaleza de las mismas, más allá de que se distribuyan homogéneamente por el espacio y de que haya muchos eventos que 'barajen' las condiciones iniciales entre todo el conjunto hasta el punto de no poder distinguirlas.

Podríamos forzar un poco más el cálculo para obtener una idea acerca de cómo se eliminan las correlaciones en el caso de esferas duras. Si suponemos que las partículas disponen de un cierto radio R y toman la distribución de *Maxwell - Boltzmann*, el número de colisiones por unidad de tiempo será la mitad del número de partículas multiplicado por la tasa de colisión media entre partículas por unidad de tiempo y volumen, aproximadamente

$$n/\Delta t = \frac{N}{2} \nu = \frac{N}{2} \left(\frac{N}{V} 4\pi R^2 v_{media} \right) = \frac{2\pi R^2}{V} N^2 \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m_o}} \quad (\text{B.18})$$

El caso de gas ideal correspondería a R absolutamente despreciable frente a las dimensiones del sistema. Vemos cómo irrevocablemente en partículas sin interacciones a distancia urge necesariamente tener un gran número de partículas para que se verifique la condición necesaria de eliminación de las correlaciones para tener equilibrio termodinámico.

En la realidad esto no es ningún problema, dado que al tener unos 10^{23} átomos en digamos, 40 gramos de argón, es perfectamente viable. Sin embargo en las simulaciones disponemos de una memoria finita, y dicha simulación sería impracticable. Los tiempos para eliminar las correlaciones resultan no ser invariantes bajo cambios de escala, luego aplicar transformaciones de semejanza no nos basta para alcanzar el equilibrio en un tiempo corto para pocas partículas de radios pequeños. Necesariamente necesitamos imponer que las partículas tienen un radio no despreciable para que (B.17) decaiga lo suficientemente rápido con un número alcanzable de colisiones, de entre 10^3 y 10^4 .

B.2.2. Discusión del error

Por último vamos a analizar el error que cometemos al sustituir el momento $\vec{P}^m$ por su valor medio en (B.12). *A priori* podría argumentarse que por la *ley de los grandes números* el error cometido no es muy grande, pero vamos a intentar estimarlo.

Nosotros tenemos dos posibles sumas: aquella que es exacta y la suma de promediados

$$\sigma_n = \sum_{m=0}^n \vec{P}^m \quad \& \quad \mu_n = \sum_{m=0}^n \mathbb{E}[\vec{P}^m] \quad (\text{B.19})$$

Ver la desviación media cuadrática de ambas es equivalente a estudiar la varianza de S_n . Es sencillo comprobar tras un cálculo no muy trabajoso que

$$Var[\sigma_n] = \sum_{m=0}^n Var[\vec{P}^m] + 2 \sum_{i < j} \mathbb{E}[\vec{P}^i \cdot \vec{P}^j] - \mathbb{E}[\vec{P}^i] \cdot \mathbb{E}[\vec{P}^j] \quad (\text{B.20})$$

El segundo sumando representa las covarianzas de los vectores momento a lo largo del tiempo de simulación. El producto de valores esperados lo podemos calcular mediante (B.15), de tal forma que dependerá exponencialmente de la suma de índices. En cambio el valor esperado del producto podemos calcularlo de una forma similar, dado que estamos sumando a los momentos en los que $i < j$, y el momento lineal se conserva

$$\mathbb{E}[\vec{P}^i \cdot \vec{P}^j] = \mathbb{E}[\vec{P}^i S_j S_{j-1} \dots S_{i+1} \vec{P}^i] \approx \left(1 - \frac{2}{3N}\right)^{j-i} \|\vec{P}_0\|^2 \quad (\text{B.21})$$

En resumidas cuentas, podemos ver las covarianzas como

$$\sum_{i < j} \mathbb{E}[\vec{P}^i \cdot \vec{P}^j] - \mathbb{E}[\vec{P}^i] \cdot \mathbb{E}[\vec{P}^j] = \|\vec{P}_0\|^2 \sum_{i < j} \left(1 - \frac{2}{3N}\right)^{j-i} - (1 - \frac{2}{3N})^{i+j} \quad (\text{B.22})$$

Así vemos que a medida que el número de partículas y eventos crece, el valor de las covarianzas disminuye. Esto significa que podemos centrarnos en la suma de las varianzas de cada uno de los vectores momento:

$$Var[\sigma_n] \approx \sum_{m=0}^n Var[\vec{P}^m] = \sum_{m=0}^n \mathbb{E}[\|\vec{P}^m\|^2] - \|\mathbb{E}[\vec{P}^m]\|^2 \quad (\text{B.23})$$

Vemos que aplicando (B.15) y conservación del momento el cálculo es sencillo, pues

$$Var[\sigma_n] \approx \sum_{m=0}^n \left[1 - \left(1 - \frac{2}{3N}\right)^{2m}\right] \|\vec{P}_0\|^2 \leq (n+1) \|\vec{P}_0\|^2 \quad (\text{B.24})$$

De esta forma estamos en disposición de acotar la varianza de la función de correlación $c(n)$, que será

$$Var[c(n)] = \frac{\|\vec{P}_0\|^2}{\|\vec{P}_0\|^4} \frac{Var[\sigma_n]}{(n+1)^2} \leq \frac{1}{n+1} \quad (\text{B.25})$$

Así, dado una cierta cota mínima de tolerancia ε , la cota superior de la probabilidad de que el error sea mayor vendrá dada por la *desigualdad de Chebychev*

$$P(|c(n) - \mathbb{E}[c(n)]| \geq \varepsilon) \leq \frac{Var[c(n)]}{\varepsilon^2} = \frac{1}{(n+1)\varepsilon^2} \quad (\text{B.26})$$

Por tanto, cuando el número de eventos es medianamente grande, la desviación típica que es de $O(1/\sqrt{n})$ ya es muy pequeña, y la probabilidad de que se desvíe de la media decae proporcionalmente a $1/n$. De esta forma, cuando el número de eventos supera la escala del número de grados de libertad ($\sim 3N$) la aproximación es excelente.

Como conclusión, este resultado puede verse como una consecuencia de las leyes de los grandes números. La función de correlación (B.11) no es nada más que la media muestral a lo largo de toda la simulación de la proyección del vector momento sobre las condiciones

iniciales. Por conservación de la energía, esta sucesión de vectores tomarán valores sobre la hiperesfera $\|\vec{P}^m\| = \text{cte}$ de dimensión $3N - 1$ distribuidos homogéneamente sobre ella. Luego a medida que el número de eventos aumenta por la ley de los grandes números la media temporal finita que es la función de correlación tenderá a su valor medio, que es nulo dado que todos los puntos de la hipersuperficie son idealmente equiprobables.

Apéndice C

Sistema de unidades

Es necesario establecer un sistema de unidades en las que las magnitudes que caracterizan nuestro sistema toman valores abarcables, de modo que los errores acumulados a lo largo de la simulación se reduzcan lo máximo posible. La masa de un átomo de hidrógeno es del orden de 10^{-27} kg , mientras que la velocidad media de los átomos de hidrógeno en condiciones normales es de unos $2,5 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$. Esto provoca que magnitudes como el momento (entre muchas otras) excedan la mayoría del espacio de memoria que reservan lenguajes de alto nivel como *Matlab*; que de forma predeterminada asigna a las variables 16 dígitos de precisión.

En nuestro caso tomaremos como magnitudes fundamentales tres: masa, longitud y velocidad. A partir de ellas podemos definir una trayectoria sobre el espacio de fases, por lo que representan una buena descripción del problema dinámico al que nos enfrentamos. La magnitud de tiempo, dada las características del algoritmo pasa a ser una magnitud derivada de la posición y la velocidad. En general, las simulaciones de dinámica molecular están escritas de tal forma que los valores que intervienen en el programa son números adimensionales. Así todos los números con los que operamos son aquellos que preceden a una cierta combinación de magnitudes fundamentales.

C.1. Masa

Dado que estamos en el caso de una sustancia pura y no tenemos referencia de la masa de la pared, la masa no aparece explícitamente en la simulación del programa. Por tanto, podemos fijar de forma arbitraria el valor de la masa de las partículas a uno en nuestras unidades y luego mediante el correspondiente factor de escala relacionar la simulación con la interpretación física que representa.

C.2. Velocidad

En el caso de la velocidad es importante tener en cuenta el modelo de gas que estamos considerando. Dado que las partículas no son interactuantes (más allá de sus radios) la totalidad de la energía del sistema lo representa la energía cinética. Esto significa que dependiendo de la elección de unidades de la velocidad y la masa estaremos fijando también la temperatura. Por tanto, conociendo el estado del sistema en el equilibrio tenemos una gran ventaja a la hora de hacer una elección adecuada de las unidades. Dado el carácter ideal del sistema, si tenemos equilibrio estadístico sabemos que la distribución de velocidades en cada una de los

ejes cartesianos será la de *Maxwell*, es decir

$$f(v_i)dv_i = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_b T}} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_b T}\right) dv_i \quad (C.1)$$

Así pues, si queremos que las velocidades de las partículas tomen valores de $\|\vec{v}^N\| \sim 1$ durante la simulación nos bastará con tomar como unidad de velocidad aquella que garantice

$$\frac{m}{k_b T} = \frac{1}{v_o^2} = 1 \quad (C.2)$$

C.3. Longitud

Aquí se nos presentan diferentes opciones, dado que tenemos 3 posibles referencias para medir distancia *a priori*. Dependiendo de que magnitud tomemos como nuestro 1 tendremos distintas ventajas:

- El *diámetro de las partículas*. Al tomar el diámetro de las partículas como la unidad, medimos las distancias según el número de partículas que abarca una distancia. Teniendo en cuenta la definición que estamos tomando de velocidad podemos concluir que la unidad de tiempo en este sistema resultaría el tiempo que tarda una partícula en recorrerse a sí misma en promedio. Las ventajas que presenta es que al fijar $2a \triangleq 1$ la evaluación de las condiciones sujetas a las distancias relativas durante eventos suele ser de más rápida evaluación en *Matlab*. La desventaja es que no facilita la interpretación física del resto de magnitudes. Es una práctica muy común en simulaciones que estudian fluidos de *Lennard Jones*, como es el caso de (Haile, 1992).
- La *longitud de una de las aristas de la caja*. Es una forma muy directa de garantizar que todas las distancias están contenidas en el intervalo entre 0 y 1. Es muy interesante si estás interesado en propiedades relacionadas con el volumen o la densidad.
- La *distancia media entre partículas*. Dado un cierto volumen y un cierto número de partículas automáticamente queda definido un volumen asignado en promedio al cada molécula. El radio que le corresponde a una esfera que ocupa ese volumen representa la referencia de distancias. La ventaja de tomar esta referencia como longitud es que tanto distancias como tiempos tienen una rápida interpretación física, pues la unidad de tiempos quedaría definida como el tiempo que tarda en recorrer esa distancia. Aproximadamente el tiempo medio entre colisiones.

Nosotros vamos a utilizar este último. Por tanto, dado un cierto volumen y un número de partículas, automáticamente nuestra unidad de distancia quedaría definida por

$$\frac{V}{N} = \frac{4}{3}\pi r_o^3 \quad (C.3)$$

Por tanto ahora todo observable dinámico de nuestra simulación podremos construirlo como una cierta combinación algebraica de las tres magnitudes fundamentales de las que tenemos referencia.

Apéndice D

Coeficientes calorimétricos

Este breve apéndice estará dedicado a la obtención de los coeficientes calorimétricos del gas de esferas duras. Solo se reducirá a efectuar los cálculos que luego utilizaremos a lo largo del capítulo 4.

Dada la ecuación energética de estado (3.16), vemos que la energía interna del gas solo depende de la temperatura. Esto nos permite atisbar que si *Joule* hubiese tenido un reservorio de esferas duras y hubiese realizado su emblemático experimento, el resultado sería el mismo, pues

$$E = E(T) \quad (\text{D.1})$$

De esta forma, podemos calcular la capacidad calorífica a volumen constante, que no resulta nada más que ser:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,N} = \frac{3}{2} N k_b \quad (\text{D.2})$$

Vamos ahora a ver si el gas verifica la *Regla de Mayer* para el gas ideal. Esto es muy importante que lo verifique, pues de no ser el caso si el sistema evoluciona (aproximadamente) por estados de equilibrio, el índice de politropía (4.1) no sería constante a lo largo de la adiabática. Dado que conocemos la forma funcional de la energía a través de su ecuación energética (3.16), sólo tenemos que aplicar la ley de Mayer y hacer los cálculos:

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,N} + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \quad (\text{D.3})$$

La primera parcial del *rhs* resulta nula, dada la ecuación energética de estado, pero en la segunda parcial tenemos un ligero inconveniente. Para calcularla sólo tendríamos que disponer de la ecuación de estado, ésto es (3.11). Sin embargo no podemos calcularla explícitamente dado que resulta venir dada por un polinomio de grado $N - 1$ en el inverso de los volúmenes. Para salvar esto vamos a usar el teorema de la función implícita.

Si nosotros tenemos la ecuación de estado (3.11) a una presión dada p_0 fija, estamos definiendo implícitamente una curva sobre el espacio de estados como la intersección de las superficies $p = p_0$ y la ecuación de estado (3.11):

$$p(V, T) - p_0 = 0 \quad (\text{D.4})$$

Donde $p(T, V)$ está dada por la ecuación de estado (3.11). Si parametrizamos la curva por $(T, V(T))$ si derivamos con respecto a T (D.4), en virtud de la regla de la cadena es sencillo

ver que:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \left[\frac{dV}{dT}\right]_{p_0} = 0 \quad (\text{D.5})$$

Dado que el punto p_0 es arbitrario, podemos evaluar la derivada a lo largo de cualquier punto de la superficie $p = \text{cte}$. De este modo:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N}} \quad (\text{D.6})$$

Las únicas condiciones que requiere este teorema son que la función sea diferenciable y que $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} \neq 0$. Esta última condición está garantizada, dado que la derivada es distinta de cero y siempre negativa. Afirmar lo contrario sería equivalente a tener un módulo de compresibilidad isoterma infinito o en su defecto estudiar un cuerpo tan extenso que su volumen no estuviera definido y divergiese. Mediante la evaluación de ambas derivadas a través de su ecuación de estado (3.11) podemos evaluar la que nos interesa, para luego sustituir en (D.3):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = k_b \sum_{i=1}^N \frac{1}{V^* - (N-i)V_p} \quad (\text{D.7})$$

Por otro lado también

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} = -k_b T \sum_{i=1}^N \frac{1}{(V^* - (N-i)V_p)^2} \sum_{j=1}^N \frac{1}{V^* - (N-j)V_p} \quad (\text{D.8})$$

Por tanto la derivada que estamos buscando será la resultante de aplicar el teorema de la función implícita (D.6):

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \frac{\sum_{i=0}^{N-1} 1/(V^* - (N-i)V_p)}{\sum_{i=1}^N 1/(V^* - (N-i)V_p)^2} \quad (\text{D.9})$$

Si sustituimos su valor en (D.3) tendremos la relación buscada, que podemos reescribir en términos de los volúmenes con (3.11):

$$C_p - C_v = \frac{p}{T} \frac{\sum_{i=0}^{N-1} 1/(V^* - (N-i)V_p)}{\sum_{i=0}^{N-1} 1/(V^* - (N-i)V_p)^2} = \frac{\left(\sum_{i=0}^{N-1} 1/(V^* - (N-i)V_p)\right)^2}{\sum_{i=0}^{N-1} 1/(V^* - (N-i)V_p)^2} \quad (\text{D.10})$$

Parece una desilusión a primera vista. Vemos que la diferencia entre los coeficientes calorimétricos no es independiente del volumen del recipiente que contiene el gas. Sin embargo, ya vimos que realmente no necesitamos todos los términos, ya que en nuestras simulaciones para $N = 400$ y factor de empaquetamiento ϕ de 0,1 % tenemos que $(NV_p/V^*)^2 \sim 10^{-6}$. Por tanto podemos truncar la serie:

$$C_p - C_v \approx \frac{p}{T} \frac{\left[\frac{N}{V^*} \left(1 + \frac{NV_p}{V^*} + \frac{1}{6} \left(\frac{NV_p}{V^*}\right)^2\right)\right]^2}{\frac{N}{V^{*2}} \left[1 + \frac{NV_p}{V^*} + \left(\frac{NV_p}{V^*}\right)^2\right]} \quad (\text{D.11})$$

Y esto es un resultado sorprendente. A orden cero en los volúmenes de las partículas, donde se verifica la ecuación de estado de tipo (3.14) cortamos los dos últimos sumandos de numerador y denominador:

$$C_p - C_v \approx Nk_b \quad \text{Suponiendo } \frac{NV_p}{V^*} \ll 1 \quad (\text{D.12})$$

En el caso de querer ir a orden uno, despreciamos sólo los últimos sumandos:

$$C_p - C_v \approx Nk_b \quad \text{Suponiendo } \left(\frac{NV_p}{V^*} \right)^2 \ll 1 \quad (\text{D.13})$$

Exactamente igual. Este resultado es realmente sorprendente. Aún teniendo en cuenta el volumen que excluyen las partículas entre ellas, recuperamos la regla de Mayer. A lo largo de todo este trabajo no iremos a órdenes mayores de este, luego siempre que mantengamos una densidad baja de partículas estaremos exentos de problemas en los que γ no sea constante a lo largo del proceso adiabático. Si tuviésemos partículas más grandes y de volúmenes no despreciables (bolas de bolos) en ese caso sí sería necesario ir a orden 2, donde ya la diferencia no es constante:

$$C_p - C_v \approx 1 - \frac{3}{4} \left(\frac{NV_p}{V^*} \right)^2 \quad \text{Suponiendo } \left(\frac{NV_p}{V^*} \right)^3 \ll 1 \quad (\text{D.14})$$

Por tanto, a lo largo del capítulo 4 podremos estar tranquilos de que si la evolución del sistema traza una adiabática reversible sobre el espacio de estados tendremos un γ esencialmente constante en concordancia con el gas ideal.

Apéndice E

Método de Runge-Kutta 4

Todo este apéndice está basado en los apuntes de la asignatura de *física computacional* del grado de física [Molina, 2020]. Estos métodos fueron publicados hacia 1900 por *C. Runge* y *M.W. Kutta*. Dependiendo de la cifra *s* que siga al prefijo *RK* el algoritmo será de rango *s*. Resultan una generalización del método de *Euler* (*RK1*). Nosotros queremos hallar la función $y(x)$ que verifica el siguiente problema de *Cauchy*

$$\frac{dy}{dx} = f(x, y) \quad \text{con} \quad y(x_0) = y_0 \quad (\text{E.1})$$

En nuestro caso f lo representa el *rhs* de la ecuación (4.23), y es la temperatura y x es el volumen. Las condiciones iniciales de las que partimos son las mismas que para la simulación: $(V_0, T_0) = (L_0^3, \frac{1}{2} v_0^2 m_0)$.

Al ser un método clásico de *Runge-Kutta 4* el que utilizamos, todo girará en torno a 4 expresiones. Lo primero de todo es obtener una variable volumen equiespaciada. Aunque la pared se desplace a velocidad constante c , los eventos siguen aproximadamente una distribución de *Poisson*, por lo que los puntos del volumen no están equiespaciados: Tomamos el valor del volumen al que empezamos y al que acabamos y generamos una ristra de valores V_i equiespaciados¹ por un cierto paso h .

Una vez hecho calculamos las 4 expresiones correspondientes al método *Runge-Kutta 4*:

$$k_1 = f(V_{i-1}, T_{i-1}) \quad (\text{E.2})$$

$$k_2 = f(V_{i-1} + \frac{h}{2}, T_{i-1} + h \frac{k_1}{2}) \quad (\text{E.3})$$

$$k_3 = f(V_{i-1} + \frac{h}{2}, T_{i-1} + h \frac{k_2}{2}) \quad (\text{E.4})$$

$$k_4 = f(V_{i-1} + h, T_{i-1} + h k_3) \quad (\text{E.5})$$

Donde recordemos que f es el valor del *rhs* de (4.23). Resolver computacionalmente es bastante costoso, pues requiere previamente haber evaluado el valor de la integral para T_{i-1} , pero es muy preciso, pues el error es proporcional a h^4 . Una vez calculados estos cuatro valores podemos obtener el siguiente valor de la temperatura asociada al volumen V_i :

$$T_i = T_{i-1} + h \frac{(k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)}{6} \quad (\text{E.6})$$

¹Si después se quieren tener los valores de la temperatura para los valores *exactos* de los volúmenes que se dan en la simulación de dinámica molecular, una vez resuelto el RK4 y obtenida la curva se pueden interpolar por *splines cúbicos*.

E iterando este procedimiento desde que $i = 0$ hasta el tamaño del array que hayamos preasignado, obtendremos una ristra de valores de la dupla $(V, T(V))$. Así es como tenemos una forma independiente de contrastar los resultados con la *dinámica molecular*. En dinámica molecular vamos avanzando en el tiempo y a través de una medida de la energía cinética de las partículas con (3.16) calculamos la temperatura, obteniendo las ristras $(V, T(V))$; mientras que aquí partimos de la ecuación diferencial que modela el proceso y a través de un *RK4* obtenemos la curva que describe el proceso. Luego mediante un ajuste lineal del tipo (4.7) se puede obtener γ_{RK} .

Apéndice F

Código

Este apéndice exclusivamente es para quien sienta curiosidad acerca del código y pueda ejecutarlo si quiere.

```
1 clear; clc; close all;
2
3 N= 300; % Número de partículas+
4 fdp= 0.001; % Factor de empaquetamiento
5 m= 1; % Masa
6 L0= (4*N*pi/3)^(1/3); % Lado inicial de la caja
7 R= (fdp)^(1/3); % Radio de cada partícula (u.r.)
8 t_end= 800; % Tiempo total de simulación
9 t_term=0.05*t_end;
10
11 tic
12
13 x = initRandomPositions(N,R,L0); % Ubico aleatoriamente sin solapar partículas
14 v = randn(N,3); % Maxwelliana isotrópica <v^2>=3 -> T=1
15 v=v./((sqrt(mean(sum(v.^2,2))/3)));
16 c= 0.3;
17
18 memoria= 800000; % estimación de número de eventos
19 tiempo= nan(memoria,1);
20 E= nan(memoria,1);
21 T= nan(memoria,1);
22 V= nan(memoria,1);
23 ceta=nan(memoria,1);
24
25 eventTime=inf(N,1);
26 eventType=zeros(N,1);
27 partner=zeros(N,1);
28 t=0;
29 movin =false; %Variable que me indica que la pared se mueve o no (por si
30 se quieren incluir otros tipos de movimiento)
31 recalcula=false; %Será una variable que nos dice si es necesario
32 recalcular
33 wallPos=L0;
34
35 for i = 1:N
36 [dt,tp,pj] = calcEvent(i,x,v,R,L0,c,wallPos,movin);
37 eventTime(i) = t + dt;
38 eventType(i) = tp;
39 partner(i) = pj;
40 end
```

```

39 orden_magnitud=eventTime;
40
41 indice = 0;
42 I=0;
43 tipocolision = zeros(3,1);%Variable que guarda los tipos de colisiones
44
45 while t<t_end
46     indice = indice + 1;
47     [t_e,i] = min(eventTime);%Extraigo el próximo evento
48     if isinf(t_e), break; end
49     dt = t_e - t;
50     t = t_e;
51
52     if t>t_term && ~movin
53         movin=~movin;
54         recalcula=~recalcula;
55     end
56
57     x = x + v*dt;
58     wallPos=posicion_pared(t,movin,t_term,c,L0);
59
60     tp = eventType(i);
61     pj = partner(i);
62     tipocolision(tp) = tipocolision(tp) + 1;%si tp: 1 Colisión entre pares 2
        Colisión pared fija 3 Colisión pared movil
63
64     switch tp
65         case 1 % colisión -partpart
66             rij = x(i,:) - x(pj,:);
67             n = rij/norm(rij);
68             vi = dot(v(i,:), n);
69             vj = dot(v(pj,:), n);
70             v(i,:) = v(i,:) - vi*n + vj*n;
71             v(pj,:) = v(pj,:) - vj*n + vi*n;
72             affected = [i,pj];
73         case 2 % colisión con pared fija (dim = pj)
74             v(i,pj) = -v(i,pj);
75             affected = i;
76         case 3 % colisión con pared móvil
77             v(i,3) = -(v(i,3) - 2*c);
78             affected = i;
79     end
80
81     extended = affected(:);
82     for p = affected
83         % buscamos todas las partículas q que tenían partner == p
84         q = find( partner == p );
85         extended = [extended; q];
86     end
87     extended = unique(extended); % eliminamos duplicados
88
89     if recalcula
90         for j = 1:N
91             [dtj,tpj,pjj] = calcEvent(j, x, v, R, L0, c, wallPos,movin);
92             eventTime(j) = t + dtj;
93             eventType(j) = tpj;
94             partner(j) = pjj;
95         end
96         recalcula=~recalcula;
97     end
98

```

```

99 for ii = extended'
100     [dt2,tp2,pj2] = calcEvent(ii, x, v, R, L0, c, wallPos,movin);
101     eventTime(ii) = t + dt2;
102     eventType(ii) = tp2;
103     partner(ii)   = pj2;
104 end
105
106 %Medidas
107 tiempo(indice)      = t;
108 ceta(indice)        = mean(x(:,3))/L0; %Posición del CM relativo a la
    posición inicial
109 E(indice)           = 0.5*m*sum(v.^2,'all');
110 T(indice)           = 2*E(indice)/(3*N);
111 V(indice)           = wallPos*L0^2;
112
113 PORCENTAJE_COMPLETADO= 100*t/t_end;
114 display(PORCENTAJE_COMPLETADO);
115
116 if movin
117     I=I+1;
118 end
119 end
120
121 %Reasigno memoria
122 T=T(indice-I:indice);
123 tiempotermo=tiempo(indice-I:indice); tiempotermo=tiempotermo-t_term;
124 tiempo=tiempo(1:indice);
125 V=V(indice-I:indice);
126 E=E(1:indice);
127 ceta=ceta(1:indice);
128
129 Vteorico=linspace(V(1),V(I),2*(I+1))';%Variable V equiespaciada
130
131 Tteorico=solve_T(Vteorico,1,c,5/3)'; %Resolución ED con RK4
132 Tteoria=interp1(Vteorico, Tteorico,V,"pchip");%Interpolación de valores
    obtenidos para los valores de volumen reales
133
134 ajuste_lineal(log(V./V(1)),log(T./T(1)));
135
136 ajuste_lineal(log(V./V(1)),log(Tteoria));
137 figure;
138 scatter(V./V(1),Tteoria,1,'MarkerEdgeColor',[0.6, 0.2,1], 'MarkerFaceColor'
    ,[0.6, 0.2,1], 'DisplayName', 'Valor teórico');
139 hold on;
140 plot(V./V(1),T./T(1), 'Color', [0,128,255]/255, 'DisplayName', 'Datos Tomados')
    ;
141 axis tight; grid on; legend show;
142
143 function x = initRandomPositions(N,R,L)
144     x=zeros(N,3); count=0; attempts=0; maxA=1e6;
145     while count<N
146         p = R + (L-2*R).*rand(1,3);
147         if count==0
148             ok=true;
149         else
150             D2 = sum((x(1:count,:)-p).^2,2);
151             ok = all(D2>=(2*R)^2);
152         end
153         if ok
154             count=count+1;
155             x(count,:)=p;

```

```

156     end
157     attempts=attempts+1;
158     if attempts>maxA
159         error('No cupo todas sin solap. Reduce fdp o N.');
```

```
160     end
```

```
161     end
```

```
162 end
```

```
163
```

```
164 function ceta = posicion_pared(t,movin,t_term,c,L0)
```

```
165     ceta = L0 + movin.* c .* (t - t_term);
```

```
166 end
```

```
167
```

```
168 function coef = ajusteguarro(x, y)
```

```
169     x = x(:);
```

```
170     y = y(:);
```

```
171     N = numel(x);
```

```
172
```

```
173     Sx = sum(x);
```

```
174     Sy = sum(y);
```

```
175     Sxx = sum(x .* x);
```

```
176     Sxy = sum(x .* y);
```

```
177
```

```
178     D = N * Sxx - Sx^2;
```

```
179
```

```
180     m = (N * Sxy - Sx * Sy) / D;
```

```
181     n = (Sy - m * Sx) / N;
```

```
182
```

```
183     coef = [m, n];
```

```
184 end
```

```
185
```

```
186 function [dt_min,tp,pj] = calcEvent(i,x,v,R,L0,c,wallPos,movin)
```

```
187     N = size(x,1);
```

```
188     dt_min = inf; tp=0; pj=0;
```

```
189     eps = 1e-12; % evitamos divisiones por cero
```

```
190
```

```
191 % -partpart
```

```
192 for j=1:N
```

```
193     if j==i, continue; end
```

```
194     dr = x(j,:)-x(i,:);
```

```
195     dv = v(j,:)-v(i,:);
```

```
196     b = dot(dr,dv);
```

```
197     D = b^2 - dot(dv,dv)*(dot(dr,dr)-(2*R)^2);
```

```
198     if b<0 && D>=0
```

```
199         dt = (-b - sqrt(D)) / dot(dv,dv);
```

```
200         if dt>eps && dt<dt_min
```

```
201             dt_min=dt; tp=1; pj=j;
```

```
202         end
```

```
203     end
```

```
204 end
```

```
205
```

```
206 % paredes en x,y (d = 1,2)
```

```
207 for d=1:2
```

```
208     if v(i,d)>0
```

```
209         dt = (L0 - R - x(i,d)) / v(i,d);
```

```
210     elseif v(i,d)<0
```

```
211         dt = ( R - x(i,d)) / v(i,d);
```

```
212     else
```

```
213         dt = inf;
```

```
214     end
```

```
215     if dt<dt_min && dt>eps
```

```
216         dt_min=dt; tp=2; pj=d;
```

```

217     end
218 end
219
220 % pared fija inferior z=0
221 if v(i,3)<0
222     dt = (R - x(i,3)) / v(i,3);
223     if dt<dt_min && dt>eps
224         dt_min=dt; tp=2; pj=3;
225     end
226 end
227
228 % 3b) pared superior: o fija (movin=false) o móvil (movin=true)
229 if movin
230     vz_rel = v(i,3) - c;
231     if vz_rel>0
232         dt = (wallPos - R - x(i,3)) / vz_rel;
233     end
234
235     if dt<dt_min && dt>eps
236         dt_min=dt; tp=3; pj=0;
237     end
238 elseif v(i,3)>0
239     dt = (wallPos - R - x(i,3)) / v(i,3);
240     if dt<dt_min && dt>eps
241         dt_min=dt; tp=2; pj=3;
242     end
243 else
244     dt=inf;
245 end
246 end
247
248 function Ivec = evalua_integral(inferior)
249     Ivec =0;
250
251     integrand = @(u) (inferior - u).^2 .* exp(-u.^2 / 2);
252     Ivec = sqrt(2/pi) * integral(integrand, inferior, Inf);
253 end
254
255 function Ic = compute_Ic(T, c)
256     lower_limit = c / sqrt(T);
257     upper_limit = lower_limit + 10; %Pongo diez porsiacca (en cuatro ya es nula)
258     integrand = @(u) (lower_limit - u).^2 .* exp(-u.^2 / 2);
259     Ic = sqrt(2/pi)*integral(integrand, lower_limit, upper_limit);
260 end
261
262 function T_values = solve_T(V, T0, c, gamma)
263     N = length(V);
264     T_values = zeros(1, N);
265     T_values(1) = T0;
266     for i = 1:N-1
267         h = V(i+1) - V(i);
268         T_current = T_values(i);
269         V_current = V(i);
270         k1 = T_current * (1 - gamma) * compute_Ic(T_current, c) / V_current;
271         T_temp = T_current + 0.5 * h * k1;
272         V_temp = V_current + 0.5 * h;
273         k2 = T_temp * (1 - gamma) * compute_Ic(T_temp, c) / V_temp;
274         T_temp = T_current + 0.5 * h * k2;
275         k3 = T_temp * (1 - gamma) * compute_Ic(T_temp, c) / V_temp;
276         T_temp = T_current + h * k3;
277         V_temp = V_current + h;

```

```

278     k4 = T_temp * (1 - gamma) * compute_Ic(T_temp, c) / V_temp;
279     T_values(i+1) = T_current + (h / 6) * (k1 + 2*k2 + 2*k3 + k4);
280     end
281 end
282
283 function [m, dm, b, db, r, dof] = ajuste_lineal(abscisas, ordenadas)
284     N = numel(abscisas);
285     if numel(ordenadas)~=N
286         error('fit_and_plot:Longitud','abscisas y ordenadas deben tener misma
longitud. ');
287     end
288
289     figure;
290     plot(abscisas, ordenadas, 'o', 'MarkerFaceColor','k');
291     hold on;
292
293     Sx = sum(abscisas);
294     Sy = sum(ordenadas);
295     Sxx = sum(abscisas.^2);
296     Syy = sum(ordenadas.^2);
297     Sxy = sum(abscisas .* ordenadas);
298
299     D = N*Sxx - Sx^2;
300     m = (N*Sxy - Sx*Sy) / D;
301     b = (Sy - m*Sx) / N;
302
303     y_fit = m*abscisas + b;
304     res = ordenadas - y_fit;
305     s2 = sum(res.^2) / (N-2);
306     dof = N - 2;
307
308     % desviaciones típicas
309     dm = sqrt( s2 * N / D );
310     db = sqrt( s2 * Sxx / D );
311
312     r = (N*Sxy - Sx*Sy) / sqrt((N*Sxx - Sx^2)*(N*Syy - Sy^2));
313
314     xlin = linspace(min(abscisas), max(abscisas), 100);
315     ylin = m*xlin + b;
316     plot(xlin, ylin, 'k', 'LineWidth',1.5);
317
318     xlabel('Log(V/V0)');
319     ylabel('Log(T/T0)');
320     title('Indice Politropia');
321     grid on;
322     hold off;
323
324     fprintf('Pendiente m = %.5g ± %.5g\n', m, dm);
325     fprintf('Ordenada b = %.5g ± %.5g\n', b, db);
326     fprintf('Coef. correlación r = %.5f\n', r);
327     fprintf('Grados de libertad = %d\n', dof);
328 end

```

Bibliografía

- Callen, H. B. (1985). *Termodinámica. Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible* (1st). Editorial Alfa Centauro.
- Chang, J. (2018). Simulating an Ideal Gas to Verify Statistical Mechanics. <https://jeffjar.me/files/simulating-ideal-gas.pdf>
- Emch, G. (2002). *The Logic of Thermostatistical Physics* (1st). Springer.
- Haile, J. (1992). *Molecular dynamics simulation: Elementary methods* (1st). John Wiley & Sons.
- Jaynes, E. (1957). Information Theory and Statistical Mechanics. *The physical review*, 106(4), 620-630. <https://bayes.wustl.edu/etj/articles/theory.1.pdf>
- Jaynes, E. (1978). Where do we stand on maximum entropy? *Maximum entropy formalism conference, MIT*.
- Landau, L. (1981). *Course of Theoretical Physics Volume 10, Physical Kinetics* (1st). Pergamon Press.
- Landau, L. (1986). *Física Teórica volumen 5, física estadística* (1ª). Reverté.
- Laplace, P.-S. (1816). Sur la Vitesse du son dans L'air et Dans L'eau. *Annales de Chimie et de Physique*, 3, 297-300.
- Lubachevsky, B. D. (1991). How to simulate billiards and similar systems. *Journal of Computational Physics*, 94(2), 255-283. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9991\(91\)90222-7](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9991(91)90222-7)
- Molina, L. M. (2020). *Apuntes física computacional*.
- Velasco Maillo, S. (2009). *Termodinámica* (1st). Editorial Universitaria Ramón Areces.
- Wolpert, D. H. (2008). Physical limits of inference [Novel Computing Paradigms: Quo Vadis?]. *Physica D: Nonlinear Phenomena*, 237(9), 1257-1281. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.physd.2008.03.040>