Big Bang per a estudiants de química

Josep Planelles

November 15, 2019

El model:

Inicialment hi havia una singularitat. No hi havia espai ni temps.

I va haver una gran explosió que expulsà la matèria de manera radial en un moviment amb acceleració negativa (el cdm atrau l'onada de matèria que s'expandeix anularment en tres dimensions).

I començà a crear-se l'espai (l'espai és allò que s'ha generat entre les partícules) i el temps (i, en particular, la fletxa o direcció del temps, és a dir, la nostra percepció del creixement d'entropia.[1])

En el procés d'evolució de l'univers (immediatament després la gran explosió) l'energia se conserva. Ningú no li dóna energia a l'univers, ni l'univers dissipa energia cap a una altre lloc. No hi ha més realitat que aquest univers que és un sistema aïllat.

Des d'un punt de vista mecànic l'expansió de l'univers comporta un creixement de l'energia potencial gravitatòria de les seues partícules i, per tant, un decreixement de la seua energia cinètica. Des d'un punt de vista de la teoria cinètica de gasos, un decreixement de l'energia cinètica implica un refredament o baixada de la temperatura del sistema.

Des d'un punt de vista de la termodinàmica macroscòpica, la formulació del primer principi, $\Delta U = W - Q$ és trivial: No hi ha pressió externa contra la que realitzar un treball, no hi ha voltants amb qui intercanviar calor, i finalment, l'energia d'un univers és constant. Per tant escrivim el primer principi en la forma: $0 = 0 - 0$. Com justifiquem doncs la baixada de temperatura? Escrivim $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ El terme $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ és la capacitat calorífica a volum constant c_V que és una magnitud definida positiva. El terme $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ també és una magnitud definida positiva. Interpretem aquest caràcter positiu des d'un punt de vista mecànic: si la

[1] En caure un plat al terra se trenca a trossos. Si veiem que els trossos se reordenen i formen el plat, sabem que això és "cine", no realitat. En passar el temps l'entropia creix. Els processos espontanis van passant a mesura que passa el temps o, dit d'una altra manera, anomenem temps a la nostra percepció que acompanya el creixement d'entropia que suposa el procés espontani.

temperatura T és constant i fem créixer el volum, creix la distància entre partícules i per tant creix l'energia potencial gravitatòria i per tant l'energia interna. Si volem interpretar-ho des d'un punt de vista purament macroscòpic tenim que:[2]

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{1}$$

El nostre sistema de partícules amb atracció gravitàtoria entre elles té una certa ressemblança amb un gas de Van der Waals $(P+\frac{a}{v^2})(v-b)=RT$, on l'atracció entre les molècules produeix una disminució $\frac{a}{v^2}$ de la pressió que exercirien si fossin partícules independents. Doncs be, per a un gas de Van der Waals,

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T\,\frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2} > 0 \tag{2}$$

Aleshores, a partir de $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT$ i de que les dues derivades parcials són positives, concloem que un creixement del volum ($dV > 0$) implica necessàriament un decreixement de la temperatura ($dT < 0$) –i vice-versa– a l'objecte que l'energia se conserve ($dU = 0$).

Igualment, havíem dit que l'expansió de l'univers comporta un creixement de l'entropia i hem de justificar-ho. Tornem sobre el model mecànic. Hi ha l'explosió. A l'origen queda una singularitat –no hi queda massa– cosa que podem interpretat com que hi ha un potencial molt gran. La distribució de partícules té un màxim a un radi r_e donat. Aquest r_e haurà de coincidir amb mínim del pou del potencial. Passat el mínim, el potencial tornarà a créixer en créixer el valor del radi. Podem representar aquest perfil radial pel potencial de Morse[1] $V(r) = v_1 e^{-ar} + v_2 e^{-2ar}$, on v_1, v_2 tenen signes contraris i a està relacionada amb l'amplada del pou. En la figura representem aquest potencial per a uns valors concrets dels paràmetres.

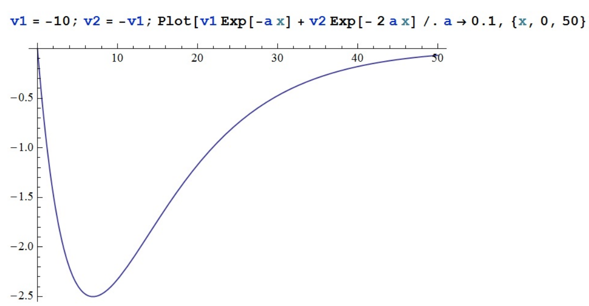

Figure 1: Potencial de Morse.

El potencial de Morse té un nombre finit p d'estats discrets:[1] $p = \frac{|v_1|}{a\sqrt{2v_2}}$. Per exemple, per a $v_1 = 10$, $v_2 = -v_1$, $p = 22$ si $a = 0.1$, $p = 9$ si $a = 0.25$. El valor de l'energia[1] resulta ser $E_n = -\frac{v_1^2}{4v_2}\left(1 - \frac{a\sqrt{2v_2}}{|v_1|}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right)^2$.

[2] $dU = TdS - PdV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$.

Podem imaginar el sistema com partícules independents *effectives* que ocupen els diferents nivells d'aquest potencial i que l'amplada del potencial va creixent amb el temps[3] mentre que l'energia total del sistema de partícules és constant. L'entropia del sistema la podem escriure en termes de la funció de partició $f = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$, on g_i és la degeneració dels nivells ($g_i = 1$ en aquest cas):

$$S = kN \ln \left(\frac{f\, e}{N} \right) + \frac{U}{T} \tag{3}$$

amb e és la base dels logaritmes naturals i N el nombre de partícules.

Si comparem un moment de l'expansió representat per $a = 0.25$ i un moment posterior[4] representat per $a = 0.1$, passem de 9 a 22 estats lligats. Si calculem les energies E_n i a partir d'elles la funció de partició per a una temperatura $kT = 1$ (considerem que el canvi de temperatura ΔT és d'uns pocs graus, de manera que $k\Delta T << kT \rightarrow kT_1 \approx kT_2$) passem de $f = 18.4$ a $f = 59.4$. Per tant, com l'energia és constant i la temperatura decreix, cadascún dels dos termes que sumen en la formula de l'entropia, eq. 3, creixen.

El nostre model prediu doncs un creixement de l'entropia a mesura que creix el volum, cosa que marca el sentit de la fletxa del temps.

Ara be, el nostre sistema creix de volum, de manera radial, en un moviment amb acceleració negativa (el cdm atrau l'onada de matèria que s'expandeix anularment en tres dimensions). Per això, hi haurà un moment en que aplegarà a tenir un radi màxim i, arribat aquest moment, començarà una implosió: el volum començarà a fer-se més petit, el nombre de nivells minvarà, la funció de partició disminuirà i, per tant, l'entropia també decreixerà. El sistema evolucionarà fent créixer l'ordre, també fent créixer la temperatura i semblarà com si el temps anés a l'inrevés (revertint la fletxa del temps).

References

[1] P.H.F. Nogueira and A.S. de Castro, J. Math. Chem. 54 (2016) 1783. (https://arxiv.org/abs/1605.00280v1)

[3] És a dir a es fa més petita.

[4] Si el valor del paràmetre a creix el pou se fa més estret.