

Física Estadística

4º curso Licenciatura de Físicas. 2011-2012

Lección 2: Teoría de las colectividades: Fluctuaciones y equivalencia.

- Introducción.
- Teoría de fluctuaciones. Fórmula de Einstein. Divergencias. Opalescencia crítica.
- Equivalencia macroscópica de las colectividades.

1. Introducción.

Nos proponemos ahora:

- Establecer relaciones fundamentales entre las fluctuaciones (generalmente, difíciles de medir) de magnitudes extensivas alrededor de las medias que caracterizan el estado de equilibrio y otras magnitudes que, como C_V , K_T , ... pueden medirse directamente.
- Demostrar que distintas colectividades conducen a resultados **macroscópicamente equivalentes** y analizar las causas de este hecho.

El problema de la equivalencia puede plantearse como sigue: Hemos construido 3 colectividades como modelos de sistemas en equilibrio. Son conceptualmente distintas, representando distintas situaciones físicas. Sin embargo, cuando uno puede olvidarse de estas diferencias, conducen a resultados idénticos. Por ejemplo, se obtiene la misma física al estudiar el gas ideal en cada uno de los formalismos. Se plantea entonces:

- Demostrar que eso es cierto en general. Esto es, distintas colectividades conducen a la misma física en el Límite Termodinámico lo que implica que **la descripción macroscópica es única**.
- Comprender por qué situaciones físicas distintas resultan equivalentes en algún sentido.

La equivalencia macroscópica de las colectividades tiene una *importancia práctica*: si pueden aplicarse varias, elegiremos el tratamiento más conveniente, por ejemplo, la que tenga las matemáticas más sencillas.

2. Fluctuaciones canónicas de la energía.

La energía interna o energía media entre los miembros de la colectividad canónica es

$$U \equiv \langle E \rangle = \frac{\int d\alpha H(\alpha) e^{-\beta H(\alpha)}}{\int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)}}, \quad \beta = \frac{1}{k_B T},$$

Derivando respecto β obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \beta} &= -\frac{\int d\alpha H(\alpha)^2 e^{-\beta H(\alpha)}}{\int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)}} + \left(\frac{\int d\alpha H(\alpha) e^{-\beta H(\alpha)}}{\int d\alpha e^{-\beta H(\alpha)}} \right)^2 \\ &= -\langle H^2 \rangle + \langle H \rangle^2 \end{aligned} \quad (1)$$

Pero $\beta = 1/k_B T \implies d\beta = -dT/k_B T^2$, luego $\partial U/\partial \beta = -k_B T^2 (\partial U/\partial T)$ y

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, N = \text{const}}$$

Notar que las variaciones en T se han realizado (para sistemas de partículas) a $V = \text{const}$.

Recordemos:

- **Calor específico a volumen constante:** $c_V = (\partial u/\partial T)_v$, donde $v = V/N$, $u = U/N$, notar que c_v es magnitud intensiva.
- **Capacidad calorífica a volumen constante:** $C_V = (\partial U/\partial T)_{N, V}$, (Recordar que **Calor molar** es la capacidad calorífica por mol).

Utilizando estas expresiones podemos escribir la **fórmula de Einstein**:

$$\langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = k_B T^2 C_V.$$

Aspecto fundamental de esta **fórmula de Einstein** es que relaciona las fluctuaciones de H , una magnitud *microscópica*, con una magnitud *macroscópica* medible, C_V .

Por otra parte, $C_V = (\partial U/\partial T)_{N, V}$ es extensiva, luego $\langle (\Delta H)^2 \rangle \sim N$ y se tiene para la medida relativa de las fluctuaciones en la energía:

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta H)^2 \rangle}}{\langle H \rangle} \sim \frac{N^{1/2}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Esto es, aunque la fluctuación cuadrática media $\langle (\Delta H)^2 \rangle$ es *muy* grande (macroscópica), la amplitud de la fluctuación comparada con el valor

medio es despreciable, por ejemplo, de un 10^{-9} si $N \sim 10^{22}$, y tiende a cero en el límite termodinámico.

Se sigue que, en el límite termodinámico, el formalismo canónico conduce, de hecho, a una situación semejante a la representada por una colectividad microcanónica caracterizada por una energía $U = \langle H \rangle$. De esta forma, los microestados **típicos** de la colectividad canónica tienen una energía H que se distribuye estrechamente alrededor de $\langle H \rangle$.

Con objeto de profundizar en esta propiedad, adoptamos otro punto de vista. Sabemos que

$$Z_N(V, T) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega'(E) \quad , \quad \Omega(E) = \int_{H(\alpha) \leq E} d\alpha \quad (2)$$

y $\Omega'(E) = d\Omega(E)/dE$. Por otra parte $\langle H \rangle = -\partial \ln Z_N / \partial \beta$ por lo que utilizando la anterior expresión obtenemos:

$$\langle H \rangle = \int_0^\infty dE E p(E) \quad , \quad p(E) = Z_N^{-1} e^{-\beta E} \Omega'(E) \quad (3)$$

e interpretamos $p(E)dE$ como la probabilidad de encontrar al sistema con una energía entre E y $E + dE$.

Analizamos el comportamiento de $p(E)$ para $N \rightarrow \infty$. Podemos escribir:

$$\ln [Z_N p(E)] = -\beta E + \ln \Omega(E; \Delta E) - \ln \Delta E \quad (4)$$

donde hemos utilizado la relación $\Omega'(E) = \lim_{\Delta E \rightarrow 0} \Omega(E; \Delta E) / \Delta E$ e interpretamos ΔE la haremos tan pequeña como queramos. Si además sabemos que $S(E)/k_B = \ln \Omega(E; \Delta E)$ escribimos:

$$\ln [Z_N p(E)] = -\beta E + \frac{1}{k_B} S(E) - \ln \Delta E \quad (5)$$

Observamos que la probabilidad tiene una estructura del tipo:

$$p(E) \simeq Z_N^{-1} \exp \left[-N F\left(\frac{E}{N}\right) \right] \quad (6)$$

donde

$$F[e] = \beta e - \frac{s(e)}{k_B} \quad (7)$$

Esto es, el valor $e^* = E^*/N$ que minimice la a función $F(e)$ es el que tendrá mayor probabilidad de ocurrir. En nuestro caso:

$$\left. \frac{\partial s(e)}{\partial e} \right|_{e=e^*} = \frac{1}{T} \quad (8)$$

Si desarrollamos la función $F(e)$ alrededor de e^* obtenemos:

$$q(e) = NZ_N^{-1} \exp \left[-NF(e^*) - \frac{N}{2k_B} s''(e^*)(e - e^*)^2 + O(N(e - e^*)^3) \right] \quad (9)$$

donde $q(e) = p(Ne)/N$ observamos que ahora es natural realizar el cambio de variables:

$$e = e^* + N^{-1/2}y \quad (10)$$

de esta forma

$$q(e)de = dy \frac{de}{dy} p(e^* + N^{-1/2}y) \equiv \tilde{p}(y)dy \quad (11)$$

y el dominio de integración pasa de ser $e \in [0, \infty]$ a $y \in [-N^{1/2}e^*, \infty]$. así,

$$\tilde{p}(y) = Z_N^{-1} N^{-1/2} \exp[-NF(e^*)] \exp \left[\frac{1}{2k_B} s''(e^*)y^2 + O(N^{-1/2}y^3) \right] \quad (12)$$

Si sabemos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial s(e^*)}{\partial e^*} &= \frac{1}{T(e^*)} \\ \frac{\partial^2 s(e^*)}{\partial e^{*2}} &= -\frac{1}{T(e^*)^2} \frac{de^*}{dT} = -\frac{1}{T^2 c_v} \end{aligned} \quad (13)$$

para $N \rightarrow \infty$:

$$\tilde{p}(y) = (2\pi k_B T^2 c_v)^{-1/2} \exp \left[-\frac{y^2}{2k_B T^2 c_v} \right] \quad (14)$$

donde el dominio $y \in [-\infty, \infty]$. Esto es, y es una **variable aleatoria gaussiana** con media y desviación típica:

$$\langle y \rangle = 0 \quad \langle y^2 \rangle = k_B T^2 c_v \quad (15)$$

lo que implica:

$$\langle e \rangle = e^* \quad \langle (e - \langle e \rangle)^2 \rangle = k_B T^2 c_v / N \quad (16)$$

Esto es, en la colectividad canónica la energía fluctúa alrededor de un valor medio (que es el correspondiente a una colectividad microcanónica con una función temperatura igual al valor de la temperatura del baño térmico) de forma gaussiana que tiene una anchura de orden $N^{-1/2}$. Esto es, en el límite termodinámico es prácticamente una delta de Dirac.

Una vez aclarada la distribución de energías de la colectividad canónica y su dependencia en N , podemos, como subproducto, estudiar la depen-

dencia en N de la función de partición canónica:

$$\begin{aligned}
Z_N &= \Delta E^{-1} \int_0^\infty dE \exp \left[-NF\left(\frac{E}{N}\right) \right] \\
&= N\Delta E^{-1} \int_0^\infty de \exp [-NF(e)] \\
&= N^{-1/2}\Delta E^{-1} e^{-NF(e^*)} \int_{-\infty}^\infty dy \exp \left[-\frac{y^2}{2k_B T^2 c_v} \right] \\
&= N^{-1/2}\Delta E^{-1} e^{-NF(e^*)} (2\pi k_B T^2 c_v)^{1/2}
\end{aligned} \tag{17}$$

Esto es

$$A = -k_B T \ln Z_N = N(e^* - Ts(e^*)) + \frac{k_B T}{2} \ln N + k_B T \ln \Delta E - \frac{k_B T}{2} \ln(2\pi k_B T^2 c_v) \tag{18}$$

Así, en límite termodinámico recuperamos el resultado característico de un sistema macroscópico $a = u - Ts$. De este modo confirmamos cómo utilizando las propiedades de la colectividad microcanónica, obtenemos la función de partición canónica y la energía libre de Hemholtz correcta para $N \rightarrow \infty$.

Notar que si el calor específico es infinito todo el argumento falla. Esto ocurre en los puntos críticos.

3. Fluctuaciones en el número de partículas.

Por lo que respecta a la colectividad macrocanónica, su diferencia con las otras es también más conceptual que práctica. Aunque N y E son ahora variables, sus miembros se concentran de hecho, muy estrechamente, alrededor de los valores medios con distribuciones tipo delta de Dirac en el límite termodinámico. En consecuencia, los resultados son **termodinámicamente equivalentes** a los de otras colectividades en el límite termodinámico.

Para estudiar las fluctuaciones en N , recordemos que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un estado con N partículas de energía $H(\alpha)$ es

$$\rho(\alpha; N) = \frac{z^N e^{-\beta H_N(\alpha)}}{\Xi(z, V, T)},$$

con

$$\Xi(z, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha z^N e^{-\beta H_N(\alpha)};$$

donde recordemos que $z \equiv e^{\mu/kT}$ es la fugacidad (actividad para los químicos) y μ la densidad de energía libre de Gibbs o potencial químico. Se sigue enseguida que

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha N \rho(\alpha; N) = \frac{1}{\Xi} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_{T,V} \Xi$$

y

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle &= \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha N^2 \rho(\alpha; N) = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha N \rho(\alpha; N) + \\ &\quad \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha N(N-1) \rho(\alpha; N) \\ &= \frac{1}{\Xi} \left(z \frac{\partial}{\partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)_{T,V} \Xi \end{aligned}$$

Así obtenemos que las fluctuaciones en el número de partículas es:

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle \equiv \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = z \left[\frac{\partial}{\partial z} \left(\underbrace{\frac{1}{\Xi} z \frac{\partial \Xi}{\partial z}}_{\langle N \rangle} \right) \right]_{T,V}.$$

Finalmente, notando que $dz = \frac{z}{k_B T} d\mu$, tenemos

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T}. \quad (19)$$

Este resultado es paralelo al obtenido en la colectividad canónica por Einstein. Muestra que la fluctuación cuadrática media $\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \sim N$, de modo que la fluctuación relativa es

$$\frac{\sqrt{\langle (\Delta N)^2 \rangle}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \xrightarrow{N \rightarrow \infty} 0,$$

confirmando lo anunciado.

Veamos algunas consecuencias importantes de la anterior expresión. Cambiando N (variable termodinámica) por $\langle N \rangle$ cuando no implique ambigüedad, y recordando que la compresibilidad isoterma viene dada por,

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T},$$

Utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem $d\mu = v dP - s dT$ sabemos que

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \quad (20)$$

donde $v = V/N$ así $-N^2/V(\partial\mu/\partial N)_{V,T} = V(\partial P/\partial V)_{N,T}$ y usando la definición de K_T , se sigue:

$$\left[\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{V,T}\right]^{-1} = NnK_T$$

y se tiene

$$\frac{\langle(\Delta N)^2\rangle}{\langle N\rangle} = nk_BTK_T \quad (21)$$

Esta ecuación, que relaciona fluctuaciones en el número de partículas con la compresibilidad isoterma (de fácil medida), indica que un sistema muy compresible, como un gas diluido, para el que K_T es grande, será más favorable a grandes fluctuaciones que, por ejemplo, un sólido (pequeña K_T).

Pero más importante es su implicación en las proximidades del punto crítico de la transición gas-líquido, por ejemplo. Las isothermas son entonces prácticamente horizontales, de modo que:

- $[\partial P/\partial V]_{T\approx T_C} \sim 0$,
- $K_{T\approx T_C} \sim \infty$ y
- las fluctuaciones relativas en la densidad dejan de ser despreciables (se hacen de orden unidad)

Estas fluctuaciones se pueden observar en la práctica. Son las que dan lugar a la formación de gotitas de líquido (en el seno de un vapor) al comienzo de la transición gas-líquido, tal como se observa en el fenómeno de la **opalescencia crítica** (que se estudia en otra parte) puesto en evidencia por Andrews (~ 1870) con CO_2 .

Se resaltan dos consecuencias importantes:

1. **Este fenómeno sólo puede ponerse en evidencia en el contexto del formalismo macrocanónico; esto es, ciertas situaciones físicas pueden requerir el uso de una colectividad determinada.**
2. **La prueba desarrollada arriba para la equivalencia macroscópica de las colectividades, basada en la naturaleza de las fluctuaciones, no**

es válida en las proximidades de puntos críticos, donde éstas divergen. La equivalencia sigue siendo cierta, pero hay que desarrollar otra prueba sin esa limitación.

4. Fluctuación macrocanónica de la energía.

Tenemos sucesivamente:

$$\langle E \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha H_N(\alpha) \rho(\alpha; N) = -\frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V} = - \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{z,V}$$

$$\langle E^2 \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \int d\alpha H_N(\alpha)^2 \rho(\alpha; N) = \frac{1}{\Xi} \left(\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta^2} \right)_{z,V}$$

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle \equiv \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \left(\frac{\partial^2 \ln \Xi}{\partial \beta^2} \right)_{z,V} = - \left(\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial \beta} \right)_{z,V}$$

y, dado que $d\beta = -dT/k_B T^2$ y $\langle E \rangle \equiv U$,

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V} \sim \mathcal{O}(N).$$

Usando aquí la relación termodinámica (que demostramos al final):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{z,V} = C_V + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right]^2,$$

se sigue

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = k_B T^2 C_V + k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T,V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right]^2.$$

Pero sabemos que:

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle_{\text{canon}} = k_B T^2 C_V, \quad \langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T},$$

luego

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (\Delta E)^2 \rangle_{\text{canon}} + \langle (\Delta N)^2 \rangle \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right]^2. \quad (22)$$

Esto es, aparece un término extra para las fluctuaciones de la energía debido a que el número de partículas también fluctúa.

Podemos repetir aquí lo dicho para la magnitud relativa de las fluctuaciones. En el equilibrio, en general, son pequeñas, despreciables, lo que es

consistente con el punto de vista termodinámico que no hace mención de ellas (de hecho, este análisis justifica *a posteriori* el olvido termodinámico de las fluctuaciones). También se sigue que tal olvido no estaría justificado en el punto crítico, donde la Termodinámica también da cuenta de ellas (diferencia esencial en la densidad de las dos fases, gas y líquido, por ejemplo).

Demostración de

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V} = C_V + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\right]^2,$$

Dada $\varpi = \varpi(x, y, z)$, se tiene

$$\left(\frac{\partial \varpi}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial \varpi}{\partial y}\right)_z + \left(\frac{\partial \varpi}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

luego, en particular:

$$(*) \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{z,V} = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_N + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_T \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_z\right]_{z,V} = C_V + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V}.$$

Además,

$$\left. \begin{array}{l} S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V} \\ \mu = \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} \end{array} \right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} \right\} \Rightarrow$$

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu + T \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$(**) \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}$$

Tomando ahora $\varpi \rightarrow N(z, T, \mu)$, se sigue

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{z,V} &= \underbrace{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}} + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{z,V} = (***) \\ &= -\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V} + \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \cdot \frac{\mu}{T} \quad (\text{pues } \mu = kT \ln z) \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left[\mu - T \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}\right] = \text{usando } (**) = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} \end{aligned}$$

que, sustituido en (*), produce el resultado buscado.

Para ver (**), notamos que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \implies \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

luego, sustituyendo $x \rightarrow N$, $y \rightarrow T$, $z \rightarrow \mu$, se tiene la equivalencia indicada.

5. Equivalencia de las colectividades (incluso en el punto crítico)

Sea, como ejemplo, un sistema clásico de N partículas confinadas en una región tridimensional, Ω , de volumen V_Ω , con energía potencial de interacción $H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$. Recordemos que la parte configuracional de la Función de Partición canónica puede escribirse:

$$Q_\Omega(N) = \frac{1}{N!} \int d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_N e^{-\beta H'} = \Lambda^{-3N} e^{-\beta V_\Omega a_\Omega(N)} \quad (23)$$

pues $Z = \Lambda^{3N} Q$ y $a = -\frac{k_B T}{V} \ln Z$.

Por otra parte se tiene en la macrocanónica:

$$\Xi_\Omega = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \Lambda^{3N} Q_\Omega(N) = e^{\beta V_\Omega P_\Omega}, \quad z \geq 0, \quad (24)$$

De esta forma uno dispone en el límite termodinámico de dos descripciones del mismo sistema en términos, respectivamente, de las funciones límite:

$$a(n, T) = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} a_\Omega, \quad P(\mu, T) = \lim_{\Omega \rightarrow \infty} P_\Omega. \quad (25)$$

Hemos demostrado que existe $a(n, T)$, con buen comportamiento independiente de la forma y tamaño del sistema, para potenciales muy generales, y la Termodinámica nos enseña que la condición necesaria y suficiente para que las dos descripciones sean equivalentes es que estén relacionadas por una transformación de Legendre. Vamos a demostrar cómo éste es el caso.

Para eliminar dificultades puramente técnicas, ilustramos el caso de partículas con un núcleo rígido. En este caso, V_Ω no puede contener más de $N_m = n_m V_\Omega$ partículas, que corresponde al máximo empaquetamiento, y

se tiene $Q_\Omega(N) \equiv 0$ para $N > N_m$, luego, combinando ecuaciones anteriores:

$$\begin{aligned} e^{\beta V_\Omega P_\Omega} &= \sum_{N=0}^{N_m} z^N e^{-\beta V_\Omega a_\Omega(N)} = \sum_{N=0}^{N_m} e^{\beta \mu N} e^{-\beta V_\Omega a_\Omega(N)} \\ &= \sum_{N=0}^{N_m} e^{\beta(\mu N - V_\Omega a_\Omega(N))} = \sum_{N=0}^{N_m} \exp \left\{ \beta V_\Omega \left[\frac{\mu N}{V_\Omega} - a_\Omega(N) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (26)$$

Definimos:

$$\hat{P}_\Omega(\mu) \equiv \max_N \left\{ \frac{\mu N}{V_\Omega} - a_\Omega(N) \right\} \quad (27)$$

Notamos que puede escribirse:

$$e^{\beta V_\Omega \hat{P}_\Omega} \leq e^{\beta V_\Omega P_\Omega} \leq \underbrace{n_m V_\Omega}_{N_m} e^{\beta V_\Omega \hat{P}_\Omega},$$

Puesto que la suma es de términos definidos positivos, ésta ha de ser mayor que el mayor de sus términos pero menor que N_m veces (no. de sumandos) el término mayor.

Luego

$$\hat{P}_\Omega \leq P_\Omega \leq \hat{P}_\Omega + \frac{1}{\beta V_\Omega} \ln(n_m V_\Omega)$$

De donde se sigue que, si \hat{P}_Ω tiene un límite bien definido para $\Omega \rightarrow \infty$ (cuando se anula el último término), P_Ω ha de tener el mismo límite.

Vamos a demostrar que \hat{P}_Ω tiene límite: Sea $a(n_m)$ el valor para la máxima densidad n_m del límite $a(n, T)$, cuya existencia establece el teorema del límite termodinámico. Definimos:

$$P^*(\mu) \equiv \sup_{0 \leq n \leq n_m} \{n\mu - a(n)\}$$

y probamos, por reducción al absurdo, que \hat{P}_Ω tiende a P^* para $\Omega \rightarrow \infty$.

Demostración:

En efecto, por definición, para un valor dado de μ y algún $\delta > 0$, $\exists n_1 < n_m$ tal que:

$$P^*(\mu) < n_1\mu - a(n_1) + \delta,$$

Para ello basta con elegir n_1 tal que $\sup \{n\mu - a\} - [n_1\mu - a(n_1)] < \delta$

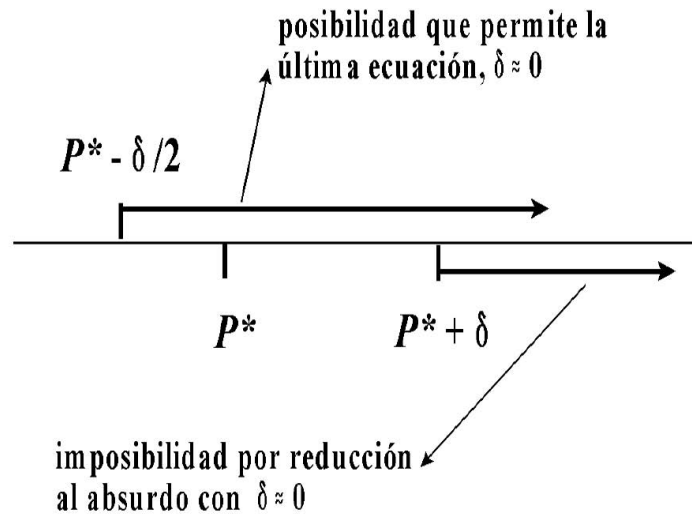
De este modo, (cambiando δ por su mitad, es posible la igualdad):

$$n_1\mu - a(n_1) \geq P^*(\mu) - \frac{1}{2}\delta. \quad (28)$$

Para $\Omega \rightarrow \infty$, tomando una secuencia N_Ω tal que $\frac{N_\Omega}{V_\Omega} \rightarrow n_1$, por el teorema del límite termodinámico, tenemos:

$$\begin{aligned} \lim_{\Omega \rightarrow \infty} \left(\inf_{\text{por debajo}} \right) \hat{P}_\Omega(\mu) &= \lim_{\Omega \rightarrow \infty} (\inf) \max_N \left\{ \frac{N}{V_\Omega} \mu - a_\Omega(N) \right\} \\ &= \max \{ n\mu - a(n) \} \\ &\geq n_1 \mu - a(n_1) \geq P^*(\mu) - \frac{1}{2} \delta. \end{aligned}$$

Puesto que δ es arbitrariamente pequeño, el límite de \hat{P}_Ω no puede ser menor que P^* :



Supongamos que el límite de \hat{P}_Ω pudiera ser mayor que P^* , esto es, que pudiésemos escribir:

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} \left(\sup_{\text{por arriba}} \right) \hat{P}_\Omega(\mu) \geq P^*(\mu) + \delta, \quad \text{para algún } \delta. \quad (29)$$

Sea entonces una secuencia de regiones Ω que tiende a infinito de modo que $\frac{N_\Omega}{V_\Omega} \rightarrow n_2 \in [0, n_m]$. Para esta secuencia, y puesto que \hat{P}_Ω está definido como el máximo valor, podríamos escribir que:

$$\mu \frac{N_\Omega}{V_\Omega} - a_\Omega(N_\Omega) \geq P^*(\mu) + \frac{1}{2} \delta$$

y, aplicando el teorema del límite termodinámico, llegamos a que se tendría para $\Omega \rightarrow \infty$:

$$\mu n_2 - a(n_2) \geq P^*(\mu) + \frac{1}{2} \delta,$$

que contradice la definición de P^* . Así, los posibles valores límites de \hat{P}_Ω son los que se indican en la figura anterior, esto es, P^* es el valor de \hat{P}_Ω (y, por tanto, de P_Ω) en el límite termodinámico.

En definitiva, queda establecida la existencia de un límite (de la presión) en el caso macrocanónico y su equivalencia con el límite canónico supuesto que éste existe, lo que demostramos con anterioridad.

Notemos también que se sigue, en particular:

$$P(\mu) = \sup_n [n\mu - a(n)] \quad (30)$$

$$a(\mu) = \sup_\mu [n\mu - P(n)], \quad (31)$$

donde el supremo ha de tomarse aquí sobre el rango de valores en el que a o P están definidas y son positivas, esto es, $n > 0$, o bien $-\infty < \mu < \infty$, para un gas clásico con potencial razonable. Lo que es una **transformación de Legendre generalizada**, esto es, la primera de las ecuaciones anteriores es equivalente a $P(\mu) = n\mu - a(n)$ en tanto en cuanto $a(n)$ tenga una primera derivada continua y estrictamente monótona.

Así se cumplen las condiciones necesarias para la equivalencia termodinámica: permite generar una función a partir de la otra sin ambigüedad (incluso en un punto crítico).