

Tema 4: El límite termodinámico

Teoremas de existencia. Límite termodinámico.

Al estudiar modelos con este formalismo y calcular su función de partición, queremos obtener potenciales termodinámicos, S , A , o P , que se refieran a sistemas macroscópicos, donde los resultados no dependan de la forma del sistema o del recipiente, ni de la cantidad de materia, etc, puesto que el experimentador mide T , C_V o P (intensivas) asegurándose de que no presentan esas dependencias.

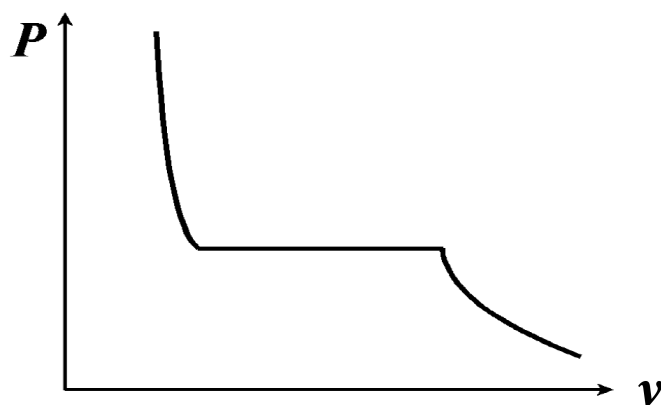
Para obtener magnitudes con estas propiedades en el marco de teoría de colectividades: considerar los modelos en el **límite termodinámico** (LT):

$$N \rightarrow \infty, \quad V \rightarrow \infty, \quad n = \frac{N}{V} \text{ fija y constante,}$$

pues hace que los efectos superficiales sea despreciables frente a *propiedades volumétricas*; es decir, la relación superficie/volumen se hace cero, salvo en casos patológicos (sistemas macroscópicos con efectos superficiales).

La necesidad del LT en el formalismo de teoría de colectividades se sigue también de otros hechos:

- Como veremos, P macrocanónica es analítica en μ, T para sistemas finitos: no puede presentar 1ª derivada en μ (esto es $n = N/V = 1/v = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T$) discontinua como sí se observa experimentalmente en cambio de fase de 1ª orden (líquido-gas).



Sólo el LT crea formalmente esa posibilidad.

- Entropía y energía libre para sistemas finitos con interacciones no presentan la aditividad que requiere la Termodinámica, salvo en LT.
- Teoría ergódica: un modelo (mezcla) sólo puede presentar comportamiento irreversible como el que caracteriza mundo real en el LT.
- Las distintas colectividades sólo conducen a la misma descripción macroscópica en el LT.

Éste es el llamado **problema de la equivalencia** (macroscópica), que puede plantearse como el **problema de la existencia del LT**:

El formalismo de colectividades ha producido una función A , definida como $-kT \ln Z(N, V, T)$, que hemos asociado con la magnitud termodinámica llamada energía libre de Helmholtz basándonos en que ambas tenían idénticas e inconfundibles propiedades formales, en particular, ambas dependen de N, V y T , y se tiene $A = U - TS$ en ambos casos. Pero esto sólo estará justificado si $\exists A \equiv -kT \ln Z$, lo que no puede suponerse garantizado si hemos de tomar el LT.³¹

Es trivial demostrar que $\exists A$ en el LT para sistemas ideales, como veremos, pero el problema se complica en presencia de interacciones. Por ello, se plantea en la práctica en el sentido de encontrar las condiciones que ha de satisfacer el potencial de interacción para poder asegurar que $\exists A$.

Empezamos analizando el problema en la **colectividad canónica clásica**; concretamente, vamos a mostrar que $A(N, V, T)$ es **una función extensiva**, es decir, proporcional a V , de modo que \exists la

³¹Este problema y el de la teoría ergódica son, de hecho, las dos cuestiones esenciales para conseguir fundamentación rigurosa de la ME del equilibrio. El de teoría ergódica —que sigue sin resolverse en general— puede obviarse, como vimos; el del LT ha sido resuelto por completo.

densidad de energía libre:

$$\tilde{a}(n, T) \equiv \underbrace{\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{A(N, V, T)}{V}}_{\text{esto indica LT en lo sucesivo}} = \lim_{V \rightarrow \infty} \left[-\frac{kT}{V} \ln Z(N, V, T) \right]$$

Con este objeto, sea un sistema con $H = H_0 + H'$, donde $H_0 = \sum_j \frac{p_j^2}{2m}$ representa el mov. de partículas libres y escribimos la energía potencial de interacción como suma de contribuciones:

$$H' = \sum_{i < j = 1}^N \varphi(r_{ij}), \quad r_{ij} \equiv |\vec{q}_i - \vec{q}_j|,$$

con \vec{q}_i la posición de la partícula i . En estas condiciones (**ejercicio**):

$$Z(V, N) = Q(V, N) \Lambda^{-3N},$$

donde $\Lambda = h(2\pi mkT)^{-1/2}$ (longitud de onda térmica) y se ha definido la *integral de configuración* (parte configuracional de la función de partición):

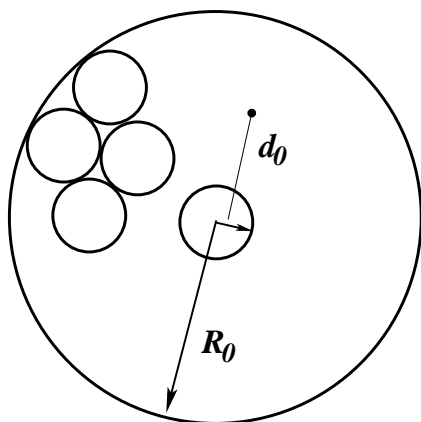
$$Q(V, N) \equiv \frac{1}{N!} \int_V d\vec{q}_1 \cdots d\vec{q}_N \exp[-\beta H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)].$$

Para garantizar la \exists de $\tilde{a}(n)$, necesario que $Q(V, N)$ tenga *buen comportamiento* en el LT, lo que puede introducir condiciones restrictivas sobre H' . Λ^{-3N} no da problemas en el LT pues al tomar \ln da algo extensivo.

Para llegar a determinar estas condiciones, supongamos que $\varphi(r)$ fuera el **potencial de van Hove**³² en página 64, esto es, esferas rígidas de diámetro d_0 que se atraen si centros separados por distancia menor que R_0 , de modo que contiene los hechos cualitativos en potenciales realistas, tipo Lennard–Jones.

³²van Hove presentó la 1ª prueba de la \exists de $\tilde{a}(n)$ usando este $\varphi(r)$.

Para este $\varphi(r)$ con alcance limitado, dada una partícula, \exists un n° máximo de partículas que pueden interaccionar con ella,



cada una de ellas contribuyendo a H' , en valor absoluto, menos que φ_0 , luego (como ya vimos antes)

$$|H'| \leq \varphi_0 \times (\text{n}^\circ \text{moléculas}) \times \left(\begin{array}{l} \text{n}^\circ \text{máximo moléculas dentro alcance} \\ \text{de las fuerzas atractivas de una dada} \end{array} \right),$$

esto es, $|H'| \leq \varphi_0 N \frac{R_0^3}{d_0^3} \equiv N\alpha$, de modo que puede escribirse una cota inferior

$$H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N) \geq -N\alpha, \quad \forall \vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N$$

para todas las configuraciones $(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N)$ posibles, con α un número positivo independiente de N y V .

A esta desigualdad se le llama **condición de estabilidad** (sobre el potencial). El potencial de van Hove la satisface por tener un núcleo rígido y un límite inferior, que previene el *colapso* del sistema es decir la posibilidad de que todas las partículas caigan en la esfera de atracción de otra (infinitas partículas dentro de la región de interacción), en cuyo caso $H' \rightarrow -\infty$ y la integral Q divergería.

De hecho, la condición de estabilidad implica una cota superior para Z y una cota inferior para la energía libre. En efecto, se sigue:

$$Z(V, N) \leq \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp(\beta N\alpha),$$

de donde:

$$\ln Z \leq -3N \ln \Lambda - \overbrace{\ln(N!)}^{N \ln N - N} + N \ln V + \beta N \alpha$$

$$-\frac{kT}{V} \ln Z(V, N) \geq \frac{kT}{V} N (+3 \ln \Lambda + \ln N - 1 - \ln V - \beta \alpha)$$

$$\frac{1}{V} A(V, nV) \geq nkT (\ln \Lambda^3 n - 1 - \beta \alpha). \quad (54)$$

En definitiva, estabilidad \implies cota inferior para A/V , independiente de V y N y, por tanto, finita en el LT.

Supongamos ahora que puede hacerse partición del sistema en dos grupos con N_1 y N_2 partículas, respectivamente, con $N = N_1 + N_2$ y coordenadas separadas por una distancia dada R . Definimos el potencial de *interacción mutua* entre los dos grupos:

$$\Phi_{N_1 N_2}(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_1}, \vec{q}'_1, \dots, \vec{q}'_{N_2}) \equiv H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_1}, \vec{q}'_1, \dots, \vec{q}'_{N_2})$$

$$- H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_1}) - H'(\vec{q}'_1, \dots, \vec{q}'_{N_2}).$$

Para el potencial de van Hove, la partición tiene que dejar separadas una distancia $R \geq d_0$ a las partículas en grupos distintos. En estas condiciones, la interacción entre grupos es puramente atractiva, esto es,

$$\Phi_{N_1 N_2} \leq 0, \quad |\vec{q}_i - \vec{q}'_j| \geq R \geq d_0, \quad \forall i, j.$$

Cuando un potencial, como el de van Hove, permite escribir semejante cota superior para la energía de interacción entre dos grupos de partículas, se dice que es un **potencial moderado** (o templado). Si la cota es cero, como arriba, se dice que es **fuertemente moderado**. Un potencial que no tenga esta propiedad, debido a que \exists interacciones *repulsivas* a **largas distancias** con intensidad suficiente, “explotaría”: las interacciones no son capaces de mantener juntas las partículas, y la energía libre diverge hacia $+\infty$.

La moderación implica otra cota. Sean dos regiones, Ω_1 y Ω_2 , separadas por un corredor de anchura R ($\geq d_0$ para el potencial de van

Hove). Se tiene $V_1 + V_2 < V$, debido a la presencia del corredor. Entonces, $Q(V, N) \geq Q(V_1 + V_2, N)$ ya que el integrando es siempre definido positivo y se reduce el volumen de integración; como Λ^{3N} no depende de V , sino de N que es el mismo, se tiene también

$$Z(V, N) \geq Z(V_1 + V_2, N). \quad (55)$$

Puesto que la función de partición suma sobre todas las configuraciones posibles, $Z(V_1 + V_2, N)$ contiene las integrales correspondientes a los casos

$$\begin{array}{ll} 0 \text{ partículas en } V_1, & N \text{ partículas en } V_2 \\ 1 \text{ partículas en } V_1, & N - 1 \text{ partículas en } V_2 \\ \vdots & \vdots \\ N_1 \text{ partículas en } V_1, & N - N_1 \text{ partículas en } V_2, \end{array}$$

cada una multiplicada por el n° de modos distintos de elegir N_1 partículas del total N , luego (55) es

$$\begin{aligned} Z(V, N) &\geq \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \sum_{N_1} \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \int_{V_1} d\vec{q}_1 \cdots \int_{V_1} d\vec{q}_{N_1} \int_{V_2} d\vec{q}_{N_1+1} \cdots \\ &\cdots \int_{V_2} d\vec{q}_{N_1+N_2} \exp[-\beta H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_1}) - \beta H'(\vec{q}_{N_1+1}, \dots, \vec{q}_{N_1+N_2}) - \beta \Phi_{N_1 N_2}] \end{aligned}$$

y, si el potencial es moderado, $\exp(-\beta \Phi_{N_1 N_2}) = \exp(\beta |\Phi_{N_1 N_2}|) \geq 1$, luego (eliminando la suma, que también refuerza la desigualdad):

$$\begin{aligned} Z(V, N) &\geq \frac{1}{\Lambda^{3(N_1+N_2)} N!} \frac{N!}{N_1! N_2!} \int_{V_1} d\vec{q}_1 \cdots \int_{V_1} d\vec{q}_{N_1} \exp[-\beta H'(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_{N_1})] \\ &\int_{V_2} d\vec{q}_{N_1+1} \cdots \int_{V_2} d\vec{q}_{N_1+N_2} \exp[-\beta H'(\vec{q}_{N_1+1}, \dots, \vec{q}_{N_1+N_2})] \\ &= Z(V_1, N_1) \times Z(V_2, N_2) \end{aligned}$$

que conduce a

$$A(V, N) \leq A(V_1, N_1) + A(V_2, N_2)$$

$$\frac{A(V, nV)}{V} \leq \frac{V_1}{V} \frac{A(V_1, n_1V_1)}{V_1} + \frac{V_2}{V} \frac{A(V_2, n_2V_2)}{V_2},$$

que establece una cota superior. Por otra parte,

$$N = N_1 + N_2 \implies nV = n_1V_1 + n_2V_2.$$

Este resultado puede extenderse inmediatamente a una partición arbitraria de volumen V en m subregiones de volúmenes V_i separadas por corredores apropiados, teniendo

$$\frac{A(V, nV)}{V} \leq \sum_{i=1}^m \frac{V_i}{V} \frac{A(V_i, n_iV_i)}{V_i} \quad (56)$$

con

$$n = \sum_{i=1}^m \frac{V_i}{V} n_i.$$

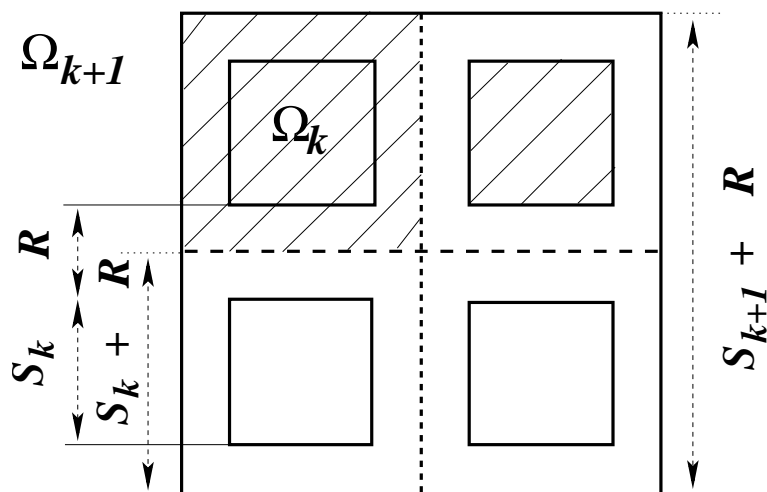
Establecidos los lemas básicos (54) y (56), podemos pasar a demostrar el teorema en cuestión, para lo que hemos de establecer una realización precisa del proceso “límite termodinámico”.

Este proceso ha de interpretarse como una *secuencia infinita de sistemas finitos* (que tienden a las propiedades deseadas). Esto es, sea una secuencia de regiones Ω_k , $k = 1, 2, \dots$ con volúmenes crecientes V_k , $V_k < V_{k+1}$, conteniendo N_k partículas de modo que N_k/V_k permanece fijo o tiende al límite deseado:

$$N_k \rightarrow \infty, \quad V_k \rightarrow \infty, \quad N_k/V_k \rightarrow n \quad \text{para } k \rightarrow \infty.$$

Como posible realización concreta de esta secuencia consideramos

la secuencia estándar de cubos:



Comenzamos con un cubo Ω_1 , con un volumen ‘libre’ S_1^3 rodeado de un corredor de anchura $\frac{1}{2}R$. Juntamos 2^d de tales cubos para formar Ω_2 , y así sucesivamente. Cada región en la secuencia es, pues, una caja cúbica de lado

$$S_k + R, \quad k = 1, 2, \dots$$

que contiene al sistema, y se tiene la ley de formación:

$$S_{k+1} + R = 2(S_k + R) \implies S_{k+1} = 2S_k + R.$$

Suponemos que no hay partículas en los corredores y que para $d = 3$ las $N_{k+1} = 8N_k$ partículas en Ω_{k+1} están igualmente divididas entre las 8 regiones Ω_k .

En estas condiciones, aplicando el lema (56) a la partición de Ω_{k+1} en 8 regiones Ω_k ,

$$\frac{A\left[(S_{k+1} + R)^3, N_{k+1}\right]}{(S_{k+1} + R)^3} \leq \sum_{i=1}^8 \frac{(S_k + R)^3}{(S_{k+1} + R)^3} \frac{A\left[(S_k + R)^3, N_k^{(i)}\right]}{(S_k + R)^3}$$

Esto es,

$$\frac{A\left[(S_{k+1} + R)^3, N_{k+1}\right]}{(S_{k+1} + R)^3} \leq \frac{A\left[(S_k + R)^3, N_k\right]}{(S_k + R)^3}$$

puesto que $S_{k+1} + R = 2(S_k + R)$ y todos los $N_k^{(i)}$ son iguales por construcción, de modo que, al pasar de un sistema al siguiente en la secuencia, aumentando el volumen, la energía libre por unidad de volumen no puede aumentar, sino, si acaso, disminuir.

Pero, por otra parte, si el potencial es estable, esta función e libre por unidad de volumen tiene una cota inferior independiente del volumen, luego,

Si el potencial es estable y (fuertemente) moderado, $\frac{A(V,nV)}{V}$ tiene un límite $\tilde{a}(n)$ bien definido para $V \rightarrow \infty$, y se sigue que $A(V, N)$ es una magnitud extensiva, proporcional al tamaño del sistema, de modo que conduce a una termodinámica “usual”.

QED³³

La demostración anterior admite **generalizaciones** en todos los sentidos relevantes:

- *Secuencias más generales.* En principio, sólo hay que “rellenar” regiones cualesquiera con cubos estándar. Esto requiere que, al progresar en la secuencia, la superficie de la región no crezca más deprisa que $V^{2/3}$. En otro caso (*pulpo patológico*), hay contribuciones superficiales, como debe ser, de modo que el teorema no se satisface.³⁴
- *Otras colectividades.* La referencia general a este problema, es el libro de Ruelle (1969).³⁵

³³Evito referirme aquí a la **teoría de sistemas infinitos** en la q, en lugar de considerar una secuencia infinita de sistemas finitos, se considera un sistema infinito desde el principio.

³⁴Por ejemplo, M.E. Fisher (1964, “The free energy of a macroscopic system”, *Arch. Rat. Mech. Anal.* **17**, 377) y el libro de Ruelle (1969).

³⁵van Hove (1949) estudió por primera vez el caso canónico —su demostración es incompleta debido a un error en el apéndice—, Yang y Lee (1952) trataron la macrocanónica, Ruelle (1963) estudió la canónica y la macrocanónica y su relación, incluyendo el caso de gases cuánticos, Fisher (1964) extendió los argumentos de Ruelle a potenciales más generales, van der Linden (1966–68) y Mazur (1967) estudiaron el caso microcanónico clásico, y Griffiths (1965) y Minlos (1967) el microcanónico cuántico. Gallavotti y Maracle–Solé hicieron la extensión a los sistemas reticulares.

- Es interesante notar que el tratamiento de *sistemas cuánticos* en este contexto sigue líneas esencialmente paralelas a las del caso clásico. Las diferencias son técnicas:

- hay que empezar demostrando que, partiendo de f.d.o. con la simetría apropiada para bosones y fermiones, las condiciones de contorno no afectan a las propiedades volumétricas en el LT. Aunque es obvio que ha de esperarse esta propiedad, no es sencillo demostrarla en general (Ruelle 1969);
- luego hay que probar que la operación traza, que aparece en la misma definición de Z ,

$$Z(V, N) = \text{Tr}(e^{-\beta H}) \quad (57)$$

se mantiene bien definida (Ruelle 1969, p.60);

- la *condición de estabilidad* en este caso consiste en que el valor propio más bajo del H ha de tener cota inferior, $\min(\epsilon_n) \geq -N\alpha$. Se sigue entonces que la condición clásica de estabilidad ($H' \geq -N\alpha'$) implica la cuántica.³⁶
- Es inmediato probar que $V_1 + V_2 < V$ implica

$$Z(V, N) \geq Z(V_1, N_1) \times Z(V_2, N_2).$$

En efecto, puesto que la energía de interacción atractiva es negativa, cuando desaparece la posibilidad de atracción entre dos partículas (una en Ω_1 y otra en Ω_2), es como si apareciese un término positivo en el H , lo que aumenta la magnitud de sus autovalores y, en consecuencia, disminuye la traza (57).

- Los restantes argumentos son geométricos y, por tanto, no se modifican respecto del caso clásico.

Importante: nos hemos referido al potencial de van Hove para ilustrar algunos pasos, pero el teorema ha quedado demostrado para todo **potencial estable y fuertemente moderado**. En consecuencia, hemos de plantearnos la cuestión:

³⁶En efecto, puesto que $H = H_0 + H'$ y H_0 es un operador positivo, ya que el operador energía cinética no tiene valores propios negativos si suponemos paredes rígidas en los límites —como es lícito una vez demostrado el primer punto. (Nótese, sin embargo, que el inverso no es cierto, como ocurre con interacciones culombianas, por ejemplo.)

¿En qué medida los sistemas reales son estables y moderados?

A este respecto es importante notar q se ha probado (por ejemplo, Fisher 1964) cómo la “moderación fuerte” puede reemplazarse por condiciones más débiles q permiten colas atractivas en el potencial que disminuyan con rapidez suficiente al crecer la distancia.

Los potenciales Lennard–Jones tienen *moderación débil* y admiten la prueba. Sólo es necesario tomar entonces corredores apropiados.

Sin embargo, un potencial $\sim r^{-1}$ viola estabilidad y moderación, lo que excluye aplicar el teorema a sistemas clásicos con potenciales coulombianos,

$$\varphi(r) \sim \frac{q_i q_j}{r}$$

entre dos partículas de carga q_i y q_j , respectivamente.³⁷

Históricamente, esto supuso un grave revés para la fundamentación de la ME, pues cualquier sistema real puede imaginarse —en buena aproximación— como conjunto de electrones y núcleos obedeciendo cuántica no–relativista.³⁸

Cómo violan estos sistemas reales estas condiciones?:

- El potencial coulombiano *no es estable* (de hecho, no está acotado por debajo para el caso interesante $q_i q_j < 0$).³⁹
 - Onsager (1939) abordó este problema llegando a encontrar una cota inferior para la energía potencial de la forma $H' \geq -N\alpha$ suponiendo que las partículas tenían, además, un núcleo rígido notable, que no es realista en este contexto.

³⁷Ejercicio: ¿Qué propiedades tiene el potencial $\varphi(r) = (1 + 2r) \exp(-r)$, $r = |\mathbf{r}|$?

³⁸Por supuesto, suponemos despreciables las interacciones espín–órbita, la posibilidad de reacciones o enlaces químicos, etc.

³⁹Noto que la interacción gravitatoria también viola estabilidad. Las consecuencias de la inestabilidad gravitatoria son familiares en cosmología y dinámica estelar (ej., un gas de estrellas puede comportarse como si tuviese calor específico negativo), pero son despreciables en el laboratorio, por serlo la interacción gravitatoria a ese nivel.

- Pero puede encontrarse una cota inferior para la energía *total* como consecuencia directa de los principios cuánticos, y se sigue una cota inferior para la densidad de energía libre igual que en el caso estándar.⁴⁰
- El potencial coulombiano tampoco es moderado, *ni siquiera débilmente moderado*.
 - Pero Lebowitz y Lieb (1969–73) han llegado a probar la existencia del LT para sistemas eléctricamente neutros.⁴¹ La prueba es ingeniosa; se basa en el hecho (que veremos explícitamente al estudiar plasmas) de que, como consecuencia de un efecto cooperativo, el potencial *efectivo* entre dos partículas cargadas en presencia de otras muchas no es coulombiano, sino que se apantalla resultando una interacción de corto alcance (ej., una exponencial).
 - Se han estudiado otros casos, incluyendo partículas en presencia de una distribución uniforme de carga de signo opuesto (Lieb *et al* 1975), el gas de Yukawa (Fröhlich *et al* 1976–78), interacciones dipolo–dipolo, eléctricas o magnéticas en una red, etc. (Penrose 1979, p.1964).

⁴⁰Por ejemplo, Dyson y Lenard (1967,1968) han mostrado que, para N fermiones en presencia de cargas positivas, la energía del estado fundamental es $\epsilon_0 > -N\alpha$.

La prueba es interesante pues aparece, como condición necesaria y suficiente, el que una de las especies sea fermiónica, lo que (a la vista del resultado de Onsager) sugiere que el principio de exclusión de Pauli juega el papel de un núcleo rígido.

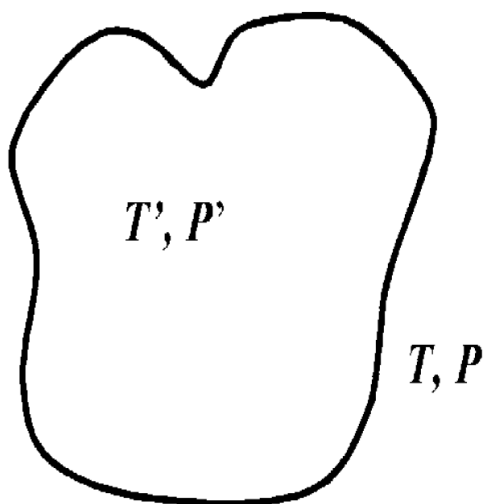
Para éste y otros detalles ver E.H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 553 (1976).

⁴¹Si el sistema no es eléctricamente neutro, aparecen términos superficiales adicionales que dependen de la forma del recipiente.

Estabilidad en el límite termodinámico.

Sabemos en qué condiciones será extensiva la función $\ln Z$. Pero extensividad no es suficiente para garantizar la \exists de una termodinámica bien definida; es necesario que las magnitudes que obtenemos en FE aplicando el LT a $\ln Z$ sean también (termodinámicamente) **estables**.

Estudiaron en termodinámica con rigor las implicaciones de la estabilidad. Ahora sólo me interesa notar que pueden también entenderse (heurísticamente) a partir de un “**principio**” (a veces, pero no siempre) atribuido a **Le Chatelier**:



- Sea un sistema en equilibrio con su medio a T y P . Supongamos que, como consecuencia de una fluctuación natural, $T \rightarrow T' > T$
- El principio establece que cualquier cambio espontáneo en los parámetros del sistema en equilibrio *estable* originará procesos que tiendan a restablecer ese estado de equilibrio.
- En consecuencia, ante un incremento infinitesimal $dT = T - T' < 0$, el sist habrá de ceder calor al entorno, esto es, $dQ < 0$ (el signo $+$ corresponde a calor absorbido *por* el sistema), y se

sigue un calor específico definido positivo:⁴²

$$C = \frac{dQ}{dT} \geq 0$$

- Un razonamiento análogo conduce a una compresibilidad:

$$K = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP} \geq 0$$

La positividad de estas funciones implica ciertas propiedades de concavidad de los potenciales termodinámicos. En efecto, se tiene de relaciones conocidas:

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = -\frac{1}{T}C_V \leq 0 \implies A(T, V) \text{ es cóncava en } T$$

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial V^2}\right)_T = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V = \frac{1}{VK_T} \geq 0 \implies A(T, V) \text{ es convexa en } V$$

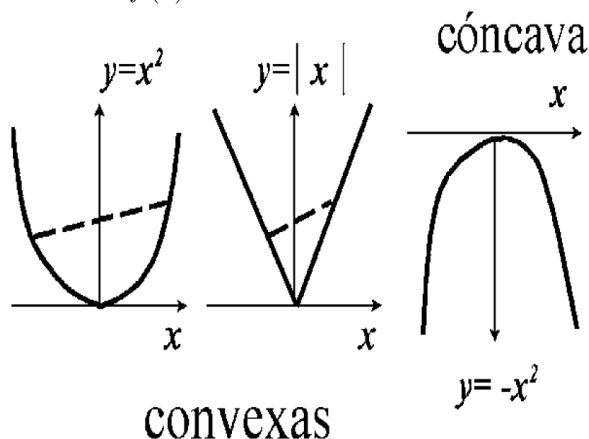
Estabilidad termodinámica implica que $A(T, V)$ tiene estas propiedades.⁴³

Paralelamente, se tiene que, con estabilidad termodinámica:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T}C_P \leq 0 \implies G(T, P) \text{ es cóncava en } T \quad (58)$$

⁴²Nótese que se sigue lo mismo de teoría de fluctuaciones donde se establecen relaciones disipación–fluctuación del tipo $kT^2C_V = \langle (H - \langle H \rangle)^2 \rangle$ donde $\langle \dots \rangle$ es el promedio canónico.

⁴³Decimos (algunos definen al contrario) que $f(x)$ es convexa en x cuando la cuerda que une los puntos $f(x_1)$ y $f(x_2)$ queda por encima o sobre $f(x)$ para todo x con $x_1 < x < x_2$. Esta definición no exige que $f(x)$ sea diferenciable. Si $\exists f'(x)$, se sigue que la tangente ha de quedar siempre por debajo de una $f(x)$ convexa, salvo en el punto de tangencia. Decimos que $f(x)$ es cóncava en x si $-f(x)$ es convexa.



$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -VK_T \leq 0 \implies G(T, P) \text{ es cóncava en } P. \quad (59)$$

En definitiva, es necesario probar que, en el LT, \exists las derivadas de la función $\ln Z$ y tienen las propiedades adecuadas de convexidad.

Con este objeto consideramos la secuencia estándar de cubos, pero modificamos el proceso: aunque sigue siendo $V_{k+1} = 8V_k$, ahora no distribuimos las partículas uniformemente entre los cubos, sino que colocamos $N_k^{(1)}$ en cuatro de las regiones Ω_k y $N_k^{(2)}$ en las otras cuatro, y mantenemos fijas las densidades $n_1 = N_k^{(1)}/V$ y $n_2 = N_k^{(2)}/V$ a lo largo del proceso. La región Ω_{k+1} contendrá:

$$N_{k+1} = 4N_k^{(1)} + 4N_k^{(2)} = 4n_1V_k + 4n_2V_k = 4(n_1 + n_2)V_k = \frac{1}{2}(n_1 + n_2)V_{k+1}.$$

Tal como vimos, si el potencial es moderado, Z no puede disminuir en el proceso $k \rightarrow k + 1$:

$$Z\left(\Omega_{k+1}, 4N_k^{(1)} + 4N_k^{(2)}\right) \geq \left[Z\left(\Omega_k, N_k^{(1)}\right)\right]^4 \left[Z\left(\Omega_k, N_k^{(2)}\right)\right]^4$$

luego, tomando logaritmos y multiplicando por $-kT$:

$$A\left(\Omega_{k+1}, \frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2\right) \leq 4A(\Omega_k, n_1) + 4A(\Omega_k, n_2).$$

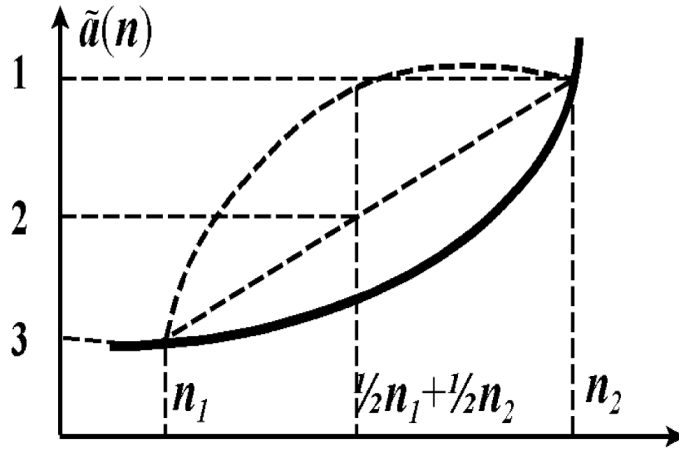
Dividiendo por $V_{k+1} = 8V_k$ e introduciendo $\tilde{a}_k \equiv A_k/V_k$:

$$\tilde{a}_{k+1}\left(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2\right) \leq \frac{1}{2}\tilde{a}_k(n_1) + \frac{1}{2}\tilde{a}_k(n_2)$$

Si, además, el potencial es estable, $\exists \tilde{a} = \lim_{k \rightarrow \infty} \tilde{a}_k$ luego, tomando LT:

$$\tilde{a}\left(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2\right) \leq \frac{1}{2}\tilde{a}(n_1) + \frac{1}{2}\tilde{a}(n_2)$$

es decir, $\tilde{a}(n)$ es convexa en n :



- 1: $\tilde{a}(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2) > \frac{1}{2}\tilde{a}(n_1) + \frac{1}{2}\tilde{a}(n_2)$
- 2: $\tilde{a}(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2) = \frac{1}{2}\tilde{a}(n_1) + \frac{1}{2}\tilde{a}(n_2)$
- 3: $\tilde{a}(\frac{1}{2}n_1 + \frac{1}{2}n_2) < \frac{1}{2}\tilde{a}(n_1) + \frac{1}{2}\tilde{a}(n_2)$

Este resultado se generaliza inmediatamente a un n° arbitrario, m , de divisiones del sistema:

$$\tilde{a}\left(\sum_{i=1}^m \alpha_i n_i\right) \leq \sum_{i=1}^m \alpha_i \tilde{a}(n_i), \quad (60)$$

con α_i no-negativos tal que $\sum_i \alpha_i = 1$, es decir, $\tilde{a}(n)$ es *completamente convexa*.

Teorema: Puesto que $Z(N=0) \equiv 1$ implica $\lim_{n \rightarrow 0} \tilde{a}(n) = 0$, y sabemos que $\tilde{a}(n)$ es acotada, un teorema general⁴⁴ establece que, por ser convexa acotada, $\tilde{a}(n)$ ha de ser continua con derivada (salvo, si acaso, en c.p.m.n.).

Noto que estas propiedades se refieren a la densidad (por u. de volumen) $\tilde{a}(n) \equiv A/V$, pero pueden extenderse a la densidad (por partícula) $a(v) \equiv A/N = \tilde{a}(n) \cdot V/N = \tilde{a}(n)/n$, donde $v \equiv V/N = 1/n$.⁴⁵

Teorema: $a(v)$ es monótonamente no-creciente. En efecto, haga-

⁴⁴Por ejemplo, GH Hardy *et al.*, "Inequalities", Cambridge Univ. Press.

⁴⁵Problema: Determinen las propiedades de $a(v)$, incluso su convexidad, a partir de las de $\tilde{a}(n)$.

mos en (60):⁴⁶

$$\left. \begin{array}{l} n_1 = n; \quad n_i = 0, \forall i = 1 \\ \alpha_1 = \alpha \quad (\not\Rightarrow \alpha_i = 0, \forall i = 1) \end{array} \right\} \Rightarrow \tilde{a}(\alpha n) \leq \alpha \tilde{a}(n), \quad 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (61)$$

De la definición de a , se tiene:

$$\tilde{a}(n) = na(v), \quad (62)$$

luego

$$\tilde{a}(\alpha n) = \alpha na(v') \quad \text{con} \quad v' = \frac{1}{\alpha n} = \frac{v}{\alpha} \geq v, \quad (63)$$

esto es,

$$\alpha na(v') \stackrel{(63)}{=} \tilde{a}(\alpha n) \stackrel{(61)}{\leq} \alpha \tilde{a}(n) \stackrel{(62)}{=} \alpha na(v),$$

de donde:

$$a(v') \leq a(v) \quad \text{con} \quad v' \geq v,$$

es decir, a es función monótonamente no–creciente del volumen específico.

Se sigue que la presión, definida $P(v) = -\partial a(v)/\partial v$, es no–negativa y monótonamente no–creciente, de modo que se tienen las formas:⁴⁷

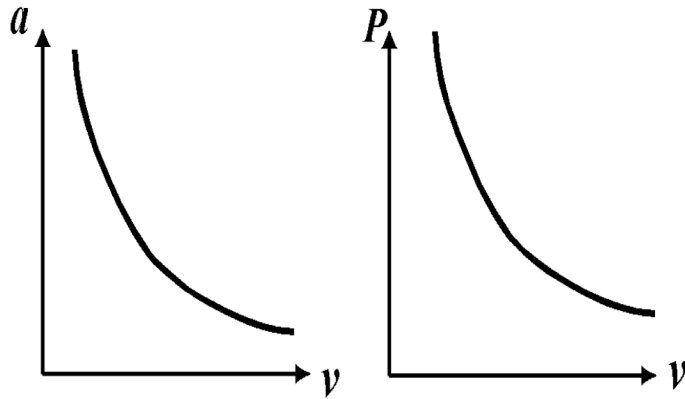
⁴⁶La implicación aquí, gracias a $\lim_{n \rightarrow 0} \tilde{a}(n) = 0$.

⁴⁷En consecuencia:

$$\frac{\partial^2 a(v)}{\partial v^2} = -\frac{\partial P(v)}{\partial v} > 0 \quad \Rightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} a(v) \text{ es convexa, y} \\ K_T \geq 0 \end{array} \right.$$

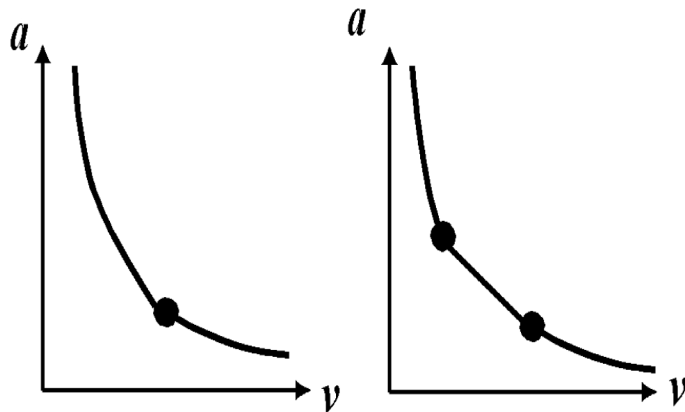
El sistema es estable.

En realidad, el demostrar que la P es ciertamente función continua de v (su \exists ya se sigue de los T's generales) requiere algo más de esfuerzo, pues la derivada de una función convexa puede tener discontinuidades, saltos. Ruelle probó inicialmente continuidad absoluta para sistemas clásicos con la hipótesis adicional de que $|\varphi(r)|$ fuese acotado. Este resultado se extendió luego a potenciales estables moderados.



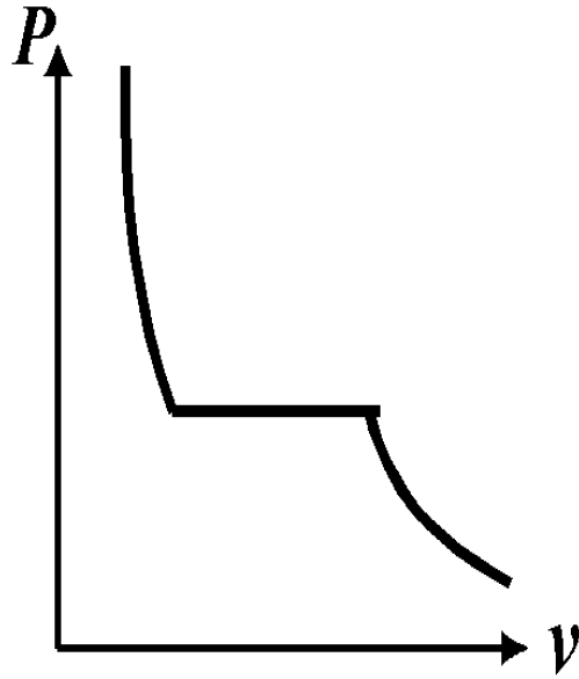
Es sencillo mostrar que $a(v, T)$ es cóncava en T , para concluir que el calor específico es no-negativo. En realidad esto ya se sigue de la relación disipación fluctuación $kT^2C_V = \langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle$ que se demuestra luego. Por otra parte, relaciones como las (58) y (59) se siguen de las propiedades de $a(v, T)$ mediante transformación de Legendre.⁴⁸

Ha de notarse también que las propiedades demostradas para $a(v, T)$ son consistentes con situaciones como:



que implican una presión:

⁴⁸HE Stanley, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", Clarendon Press, Oxford 1971.



Esto es importante, como veremos en el contexto de la teoría de Yang y Lee.

