Tema 5: Fluctuaciones y equivalencia entre colectividades

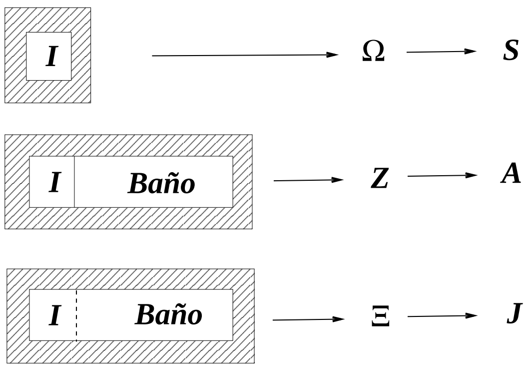
- Teoría de fluctuaciones. Fórmula de Einstein. Divergencias. Opalescencia crítica.
- Equivalencia macroscópica de colectividades.

Teoría de fluctuaciones. Fórmula de Einstein.

Nos proponemos ahora:

1. establecer relaciones fundamentales, como $kT^2C_V = \left\langle (E - \langle E \rangle)^2 \right\rangle$, 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;
2. demostrar que distintas colectividades conducen a resultados "macroscópicamente equivalentes" y analizar las causas de este hecho.

Este 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.

- Contorno físico es diferente

- Los trabajos máximos que se pueden obtener no van a ser iguales en las tres
- En el caso de la microcanónica, la E es fija, mientras que en las otras puede fluctuar. Tampoco las fluctuaciones van a ser las mismas.

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 esto es cierto en general. Es decir, distintas colectividades conducen a la misma física en el LT; la descripción macroscópica es única.
- Comprender por qué situaciones físicas distintas resultan equivalentes en algun sentido.

La equivalencia macroscópica de las colectividades tiene *mportancia práctica*: si pueden aplicarse varias, elegiremos el tratamiento más conveniente, ej, las matemáticas más sencillas.

El *método tradicional* de abordar este problema es muy intuitivo y permite estudiar fluctuaciones, lo que es ciertamente interesante. Este método **no** permite una demostración completa, pero veremos una alternativa rigurosa.

Fluctuaciones canónicas de la energía. Equivalencia canónica-microcanónica.

La energía interna (es decir, un promedio en t), o energía media entre los miembros de la colectividad canónica es

$$U \equiv \langle E \rangle = \frac{\sum_r E_r \mathrm{e}^{-\beta E_r}}{\sum_r \mathrm{e}^{-\beta E_r}}, = -\left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z\right)_{E_r, N} \qquad \beta = \frac{1}{kT},$$

con E_r los niveles accesibles. Diferenciando, manteniendo los E_r constantes:

$$\frac{\partial U}{\partial \beta} = \frac{\left(\sum_r \mathrm{e}^{-\beta E_r}\right)\left(-\sum_r E_r^2 \mathrm{e}^{-\beta E_r}\right) - \left(\sum_r E_r \mathrm{e}^{-\beta E_r}\right)\left(-\sum_r E_r \mathrm{e}^{-\beta E_r}\right)}{\left(\sum_r \mathrm{e}^{-\beta E_r}\right)^2}$$

$$= -\frac{\sum_r E_r^2 \mathrm{e}^{-\beta E_r}}{\sum_r \mathrm{e}^{-\beta E_r}} + \left(\frac{\sum_r E_r \mathrm{e}^{-\beta E_r}}{\sum_r \mathrm{e}^{-\beta E_r}}\right)^2 = -\left\langle E^2 \right\rangle + \langle E \rangle^2$$

Pero $\beta = 1/kT \quad \Longrightarrow \quad \mathrm{d}\beta = -\mathrm{d}T/kT^2$, luego $\partial U/\partial\beta = -kT^2\,(\partial U/\partial T)$ y

$$\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle \equiv \left\langle E^2 \right\rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2 \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{E_r = \text{const},\ \forall r}$$

Por otra parte, $E_r = \text{const.},\ \forall r \quad \Longleftrightarrow \quad V = \text{const.}$ puesto que, para un sistema dado en condiciones dadas (campos exteriores, etc), el conjunto $\{E_r\}$ queda determinado por V.[49] Introduciendo la *capacidad calorífica* a $V = \text{const}$,[50] $C_V = (\partial U/\partial T)_V$, tenemos finalmente (obtenida por Einstein):

$$\left\langle E^2 \right\rangle - \langle E \rangle^2 = kT^2 C_V.$$

Aspecto fundamental de esta **fórmula de Einstein**: relaciona las fluctuaciones de E, una magnitud *microscópica*, con una magnitud *macroscópica* medible, C_V. Intuitivamente razonable: a mayor capacidad calorífica, el sistema es más favorable a acumulaciones de energía en una región a expensas de regiones vecinas.

[49]De hecho, $E_r = \text{const.},\ \forall r \quad \Longleftrightarrow$ 'sin trabajo exterior'. Más concretamente, se vió:

$$P\mathrm{d}V = -\sum_r \frac{\langle n_r \rangle}{\eta} \mathrm{d}E_r$$

para el trabajo medio realizado por uno de los miembros de la colectividad en un proceso en el que se alteren los valores E_r.

[50]Reservo **"calor específico"** para la capacidad calorífica por partícula, $C_V = (\partial u/\partial T)_v$, $v = V/N$, $u = U/N$, que es magnitud intensiva. **"Calor molar"** es la capacidad calorífica por mol.

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

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

Es decir, aunque la fluctuación cuadrática media $\left\langle (\Delta E)^2 \right\rangle$ 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 LT.

Se sigue que, en el LT, el formalismo canónico conduce, de hecho, a una situación semejante a la representada por una colectividad microcanónica caracterizada por una energía $U = \langle E \rangle$. Aunque E es una variable en la canónica, sus miembros se agrupan estrechamente alrededor de $\langle E \rangle$.

Con objeto de profundizar en esta propiedad, adoptamos otro punto de vista. Supongamos que E es una variable continua (lo que es buena aproximación en el LT) y escribamos, como obtuvimos antes:

$$p\,(E)\,\mathrm{d}E = \mathrm{e}^{-\beta E}\Omega\,(E)\,\mathrm{d}E.$$

Es decir, la densidad de probabilidad de que el sistema dado, como miembro de una colectividad canónica, tenga energía en intervalo $(E, \mathrm{d}E)$ es producto del factor de Boltzmann, que decrece monótonamente con E, y de la densidad de estados o degeneración, que crece monótonamente con E. Puesto que $p\,(E)$ es integrable y acotada, ha de presentar un extremo para cierto valor de E, E^*, esto es

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial E}\left[\mathrm{e}^{-\beta E}\Omega\,(E)\right]_{E=E^*} = 0 \quad &\Longrightarrow \quad \frac{\partial}{\partial E}\left[\ln\left(\mathrm{e}^{-\beta E}\Omega\right)\right]_{E=E^*} = 0 \\ &\Longrightarrow \quad \frac{\partial}{\partial E}\left[-\beta E + \ln \Omega\right]_{E=E^*} = 0 \end{aligned}$$

$$\left.\frac{\partial \ln \Omega\,(E)}{\partial E}\right|_{E=E^*} = \beta.$$

Por otra parte, asumiendo $S = k \ln \Omega$ se sigue que la función $S\,(E) = k \ln \Omega\,(E)$ tiene la propiedad

$$\left.\frac{\partial S\,(E)}{\partial E}\right|_{E=U} = \frac{1}{T} = k\beta,$$

luego ha de ser $E^* = U$.

Es decir, el extremo E^* es precisamente el máximo U del que hablábamos antes, independientemente de la naturaleza del sistema dado. Sabemos además que este máximo es extraordinariamente pronunciado, es decir, la energía $E^* = U$ es *muchos* (depende de N) órdenes de magnitud más probable que cualquier otro valor, por poco que difiera de U.

Con esta información, podemos investigar la forma de $p(E)$. Desarrollamos $p(E)$, o su logaritmo, alrededor de la posición U de ese máximo **muy pronunciado**:

$$\begin{aligned}
\ln p(E) &= \ln\left[e^{-\beta U}\Omega(U)\right] + \underbrace{\left.\frac{\partial \ln p(E)}{\partial E}\right|_{E=U}}_{=0 \text{ por ser } U \text{ un extremo}} (E-U) \\
&\quad + \frac{1}{2!}\left.\frac{\partial^2 \ln p(E)}{\partial E^2}\right|_{E=U} (E-U)^2 + \cdots \\
&\simeq \ln\left[e^{-\beta U}\Omega(U)\right] + \frac{1}{2!}\left.\frac{\partial^2 \ln p(E)}{\partial E^2}\right|_{E=U} (E-U)^2
\end{aligned}$$

Además, se tiene

$$\ln\left[e^{-\beta U}\Omega(U)\right] = -\beta U + \ln\Omega(U) = -\beta U + \frac{S}{k} = -\beta(U - TS)$$

y[51]

$$\left.\frac{\partial^2}{\partial E^2}\left\{\ln\left[e^{-\beta E}\Omega(E)\right]\right\}\right|_{E=U} = -\frac{1}{kT^2}\frac{1}{C_V},$$

[51]En efecto, es

$$\frac{\partial}{\partial E}\left\{\ln\left[e^{-\beta E}\Omega(E)\right]\right\} = \frac{\partial}{\partial E}\ln e^{-\beta E} + \frac{\partial}{\partial E}\ln\Omega(E) = -\beta + \frac{1}{k}\underbrace{\frac{\partial k\ln\Omega(E)}{\partial E}}_{\frac{\partial S(E)}{\partial E}},$$

de donde $\frac{\partial^2}{\partial E^2}\left\{\ln\left[e^{-\beta E}\Omega(E)\right]\right\} = \frac{1}{k}\frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2}$. Notando entonces $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right]^{-1}$ y que la definición $\frac{1}{T} \equiv \left.\frac{\partial S(E)}{\partial E}\right|_{E=U}$ permite definir $\frac{1}{T(E)} \equiv \frac{\partial S(E)}{\partial E}$ tal que $T(U) \equiv T$, tenemos

$$\begin{aligned}
\left.\frac{\partial^2}{\partial E^2}\left\{\ln\left[e^{-\beta E}\Omega(E)\right]\right\}\right|_{E=U} &= \frac{1}{k}\left\{\frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{T(E)}\right)\right\}_{E=U} \\
&= -\frac{1}{k}\left\{\frac{1}{T(E)^2}\left[\frac{\partial E}{\partial T(E)}\right]^{-1}\right\}_{E=U} = -\frac{1}{kT^2}\frac{1}{C_V}, \text{ QED}
\end{aligned}$$

luego:

$$\ln p(E) \simeq -\beta (U - TS) - \frac{1}{2kT^2 C_V} (E - U)^2$$

de donde

$$p(E) = \mathrm{e}^{-\beta E} \Omega(E) \simeq \mathrm{e}^{-\beta(U-TS)} \exp\left[-\frac{(E-U)^2}{2kT^2 C_V}\right]$$

es decir, se trata de una gaussiana centrada alrededor del valor medio $U = \langle E \rangle$ y con dispersión o anchura $\Delta = \sqrt{2kT^2 C_V}$.

En términos de la variable reducida E/U, la gaussiana está centrada en la unidad y tiene dispersión

$$\frac{\sqrt{2kT^2 C_V}}{U} \sim \mathcal{O}\left(N^{-1/2}\right) \underset{N \to \infty}{\longrightarrow} 0,$$

es decir, la distribución $p(E)$ se transforma en una función delta.

Problema: Conocida $p(E)$, puede estimarse la función de partición canónica usando la conocida relación entre las dos colectividades:

$$\begin{aligned}
Z_N(V,T) &= \int_0^\infty \mathrm{e}^{-\beta E} \Omega(E)\, \mathrm{d}E = \int_0^\infty p(E)\, \mathrm{d}E \\
&\simeq \mathrm{e}^{-\beta(U-TS)} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{(E-U)^2}{2kT^2 C_V}\right] \mathrm{d}E \\
&= \mathrm{e}^{-\beta(U-TS)} \sqrt{2kT^2 C_V} \int_{-\infty}^\infty \mathrm{e}^{-x^2} \mathrm{d}x \\
&= \mathrm{e}^{-\beta(U-TS)} \sqrt{2\pi kT^2 C_V}.
\end{aligned}$$

Se sigue para la energía libre de Helmholtz:

$$A \equiv -kT \ln Z_N(V,T) \simeq (U - TS) - \frac{1}{2} kT \ln\left(2\pi kT^2 C_V\right).$$

Es decir, el resultado (termodinámico) $A = U - TS$ característico de un sistema macroscópico, con cada término de $\mathcal{O}(N)$, salvo un término de $\mathcal{O}(\ln N)$, de modo que confirmamos cómo no existen diferencias entre los resultados en las dos colectividades **en el LT**.

Equivalencia microcanónica-macrocanónica: A. 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 apilan de hecho, muy estrechamente, con distribuciones tipo delta de Dirac en el LT, alrededor de los valores medios. En consecuencia, los resultados son *termodinámicamente equivalentes* **en el LT**.

Para estudiar las fluctuaciones en N, recordemos que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un estado (N_r, E_s) , es decir, caracterizado por N_r partículas y una energía E_s, es

$$p_{r,s} = \frac{z^{N_r} \mathrm{e}^{-\beta E_s}}{\Xi\,(z,V,T)},$$

con

$$\Xi\,(z,V,T) = \sum_{r,s} z^{N_r} \mathrm{e}^{-\beta E_s};$$

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

$$\langle N \rangle = \sum_{r,s} N_r p_{r,s} = \frac{1}{\Xi} \left(z \frac{\partial}{\partial z} \right)_{T,V} \Xi$$

y

$$\left\langle N^2 \right\rangle = \sum_{r,s} N_r^2 p_{r,s} = \sum_{r,s} N_r p_{r,s} + \sum_{r,s} N_r \left(N_r - 1 \right) p_{r,s}$$

$$= \frac{1}{\Xi} \left(z \frac{\partial}{\partial z} + z^2 \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)_{T,V} \Xi$$

y[52]

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

[52]En efeceto, se comprueba $z\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{1}{\Xi}z\frac{\partial\Xi}{\partial z}\right) = \frac{1}{\Xi}\left(z^2\frac{\partial^2\Xi}{\partial z^2} + z\frac{\partial\Xi}{\partial z}\right) - \frac{1}{\Xi^2}\left(z\frac{\partial\Xi}{\partial z}\right)^2$

Finalmente, notando que $\mathrm{d}z = \dfrac{z}{kT}\mathrm{d}\mu$, tenemos

$$\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T} . \tag{64}$$

Este resultado es paralelo al canónico de Einstein. Muestra que la fluctuación cuadrática media $\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle = \left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle \sim N$, de modo que la fluctuación relativa es

$$\frac{\sqrt{\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle}}{\langle N \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \underset{N \to \infty}{\longrightarrow} \infty,$$

confirmando lo anunciado.

Veamos algunas consecuencias importantes de (64). Cambiando N (variable termodinámica) por $\langle N \rangle$ cuando no implique ambiguedad, y recordando la compresibilidad isoterma,

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

que implica:[53]

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

se tiene

$$\frac{\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle}{\langle N \rangle} = nkTK_T \sim \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)^{-1} . \tag{65}$$

Esta ecuación,[54] q relaciona fluctuaciones en el n^{o}o en la densidad de partículas (difícil de medir) con la compresibilidad isoterma (de fácil medida), indica que un sistema muy compresible, como gas diluido, para el que K_T es grande, será más favorable a grandes fluctuaciones que, por ejemplo, un sólido (pequeña K_T).[55]

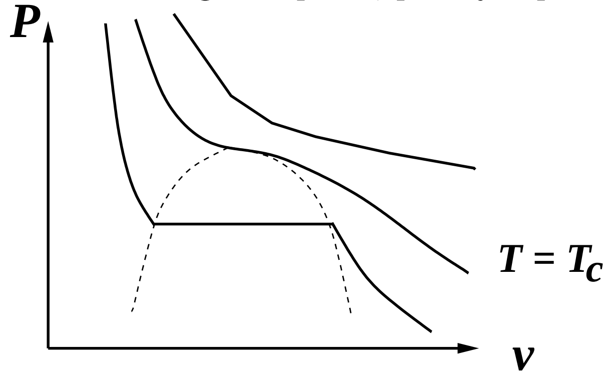
---

[53] La ec. de Gibbs-Duhem $\mathrm{d}\mu = v\mathrm{d}P - s\mathrm{d}T$ permite escribir $\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T = v\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)$ de donde, usando la definición de K_T, se sigue lo indicado. Puede verse también Balescu p.134.

[54] Puede referirse a la densidad de part. pues, al ser $V = \mathrm{const}$, es $\langle N \rangle = V \langle n \rangle$, etc.

[55] En presencia de estabilidad, $\frac{\partial V}{\partial P} < 0$ (el sistema disminuye su V al aumentar P), lo que se traduce en $K_T > 0$, y esto es acorde con que $\left\langle (\Delta N)^2 \right\rangle$ es necesariamente definido positivo.

Pero más importante es su implicación en las proximidades del punto crítico de la transición gas–líquido, por ejemplo.



Las isotermas 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** puesto en evidencia por Andrews ($\sim$ 1870) con CO_2.

Resalto dos consecuencias importantes:

1. Este fenómeno sólo puede ponerse en evidencia en el contexto del formalismo macrocanónico; es decir, 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 como veremos.

B. Fluctuación macrocanónica de la energía

Tenemos sucesivamente:[56]

$$\langle E\rangle = \sum_{r,s} E_s p_{r,s} = -\frac{1}{\Xi}\left(\frac{\partial \Xi}{\partial \beta}\right)_{z,V} = -\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta}\right)_{z,V}$$

$$\left\langle E^2\right\rangle = \sum_{r,s} E_s^2 p_{r,s} = \frac{1}{\Xi}\left(\frac{\partial^2 \Xi}{\partial \beta^2}\right)_{z,V}$$

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

y, dado que $\mathrm{d}\beta = -\mathrm{d}T/kT^2$ y $\langle E\rangle \equiv U$,

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

[56] Puede evitarse esta sección, o dar sólo el resultado, que es intuitivo.

Usando aquí la relación termodinámica[57]

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

se sigue

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

Pero sabemos que:

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

[57]En efecto, dada $\varpi=\varpi\left(x,y,z\right)$, 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:

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

Además,

$$\left.\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}S=-\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{N,V}\\ \mu=\left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V}\end{array}\right\}\Longrightarrow\ \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}=-\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}\\ \mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-P\mathrm{d}V+\mu\mathrm{d}N\Longrightarrow\ \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}=\mu+T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}\end{array}\right\}\Longrightarrow$$

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

Tomando ahora $\varpi\to N\left(z,T,V\right)$, se sigue

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

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

Para ver (***), notamos que

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

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

luego

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

Es decir, 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 pto 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 Termo también dá cuenta de ellas (diferencia esencial en la densidad de las dos fases, gas y líquido, por ejemplo).

Equivalencia de las colectividades (incluso en el punto crítico)

Sea, como ejemplo, sistema clásico de N partículas confinadas en región $3D$, Ω, de volumen V_Ω, con energía potencial de interacción $H'(\vec{q}_1, ..., \vec{q}_N)$. Recordemos que la parte configuracional de la función de partición canónica puede escribirse:

$$Q_\Omega(N) = \frac{1}{N!}\int \mathrm{d}\vec{q}_1 ... \mathrm{d}\vec{q}_N \mathrm{e}^{-\beta H'} \quad = \quad \Lambda^{-3N}\mathrm{e}^{-\beta V_\Omega \tilde{a}_\Omega(N)}$$
$$\text{pues} \begin{cases} Z = \Lambda^{-3N} Q \\ \tilde{a} = -\frac{kT}{V}\ln Z \end{cases} \tag{66}$$

y que se tiene en la macrocanónica:

$$\Xi_\Omega = \sum_{N=0}^{\infty} z^N \Lambda^{3N} Q_\Omega(N) = \mathrm{e}^{\beta V_\Omega P_\Omega}, \quad z \geq 0, \tag{67}$$

y que uno dispone en el LT de dos descripciones del mismo sistema en términos, respectivamente, de las funciones límite:

$$\tilde{a}(n, T) = \lim_{\Omega\to\infty} \tilde{a}_\Omega, \qquad P(\mu, T) = \lim_{\Omega\to\infty} P_\Omega. \tag{68}$$

Hemos demostrado que $\exists\ \tilde{a}(n, T)$, con buen comportamiento independiente de la forma y tamaño del sistema, para potenciales muy generales, y la Termo nos enseña (ej., Callen 1960, cap 5) que la condición necesria 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, ilustro 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 (66) y (67):

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

Definimos:

$$\hat{P}_\Omega(\mu) \equiv \max_N \left\{\frac{\mu N}{V_\Omega} - \tilde{a}_\Omega(N)\right\} \tag{69}$$

y notamos que puede escribirse de ():[58]

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

luego

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

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

Vamos a demostrar que $\hat{P}_\Omega$ tiene límite. Sea $\tilde{a}(n_m)$ el valor para la máxima densidad n_m del límite $\tilde{a}(n,T)$ en (68), cuya $\exists$ establece el teorema del LT. Definimos

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

y probamos, por reducción al absurdo, que $\hat{P}_\Omega$ tiende a P^* para $\Omega \to \infty$. En efecto, por definicón, para un valor dado de μ y algún $\delta > 0$, $\exists\ n_1 < n_m$ tal que:[59]

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

[59] Basta con elegir n_1 tal que $\sup\{n\mu - \tilde{a}\} - [n_1\mu - \tilde{a}(n_1)] < \delta$

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

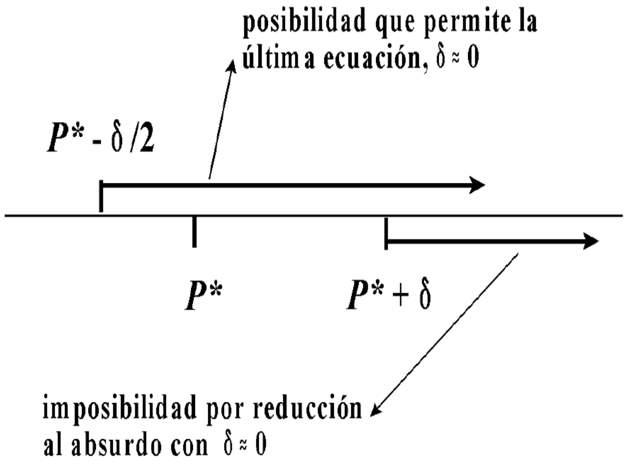
por ser el supremo (es decir el menor de los mayorantes), de modo que (cambiando δ por su mitad, es posible la igualdad):

$$n_1\mu - \tilde{a}(n_1) \geq P^*(\mu) - \frac{1}{2}\delta. \qquad (70)$$

Para $\Omega \to \infty$, tomando una secuencia N_Ω tal que $\frac{N_\Omega}{V_\Omega} \to n_1$, por el teorema del LT, tenemos de (69) y (70):

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

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



Supongamos que el límite de $\hat{P}_\Omega$ pudiera ser mayor que P^*, es decir, que pudiésemos escribir:

$$\lim_{\Omega\to\infty}\left(\begin{matrix}\sup\\ \text{por arriba}\end{matrix}\right)\hat{P}_\Omega(\mu) \geq P^*(\mu) + \delta, \quad \text{para algún } \delta. \qquad (71)$$

Sea entonces una secuencia de regiones Ω que tiende a infinito de modo que $\frac{N_\Omega}{V_\Omega} \to n_2 \in [0, n_m]$. Para esta secuencia, y puesto que $\hat{P}_\Omega$ está definido como el máximo valor, podríamos escribir a partir de (71) que:

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

y, aplicando el teorema del LT, llegamos a que se tendría para $\Omega \to \infty$:

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

que contradice la definición de P^*. Así, los posibles valores límites de $\hat{P}_\Omega$ son los que se indican en la figura anterior, es decir, P^* es el valor de $\hat{P}_\Omega$ (y, por tanto, de P_Ω) en el LT.

En definitiva, queda establecida la $\exists$ de un límite (de la presión) en el caso macrocanónico y su equivalencia con el límite canónico $\sup [n\mu - \tilde{a}(n)]$ supuesto que éste $\exists$, lo que demostramos con anterioridad.

Notemos también que se sigue, en particular:[60]

$$\begin{aligned} P(\mu) &= \sup_n [n\mu - \tilde{a}(n)] \\ a(\mu) &= \sup_\mu [n\mu - P(n)], \end{aligned}$$

que es una transformación de Legendre generalizada[61] que cumple las condiciones necesarias para la equivalencia termodinámica: permite generar una función a partir de la otra sin ambigüedad (incluso en un punto crítico).

[60]El supremo ha de tomarse aquí sobre el rango de valores en el que a o P están definidas y son positivas, es decir, $n > 0$, o bien $-\infty < \mu < \infty$, para un gas clásico con potencial razonable.

[61]es decir, la 1^ade las ecs anteriores es equivalente a $P(\mu) = n\mu - \tilde{a}(n)$ en tanto en cuanto $\tilde{a}(n)$ tenga una primera derivada continua y estrictamente monótona.

Transformadas de Legendre

Una función convexa es una función $g(x)$ tal que $g''(x) > 0$. Se define entonces una transformada de Legendre $\bar{g}(p)$ de g como

$$\bar{g}(p) = xp - g(x) \tag{72}$$

donde $x(p)$ está implicitamente definido como la raíz para p dada de la ecuación:

$$p = \frac{\partial g}{\partial x} \tag{73}$$

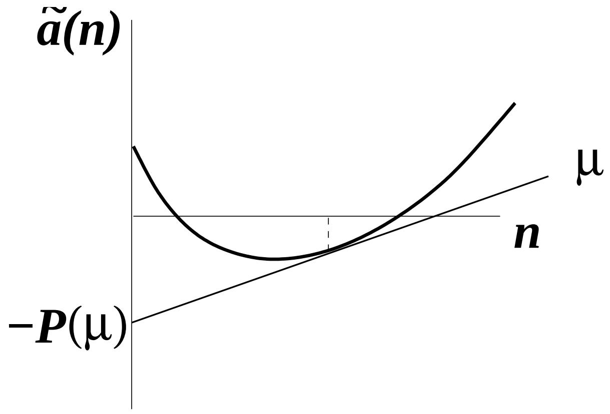
La convexidad de la función g garantiza que la ecuación definiendo $x(p)$ puede resolverse para cualquier p que esté entre el máximo y el mínimo de las derivadas de g. Esto garantiza que $\bar{g}(p)$ está bien definida.
Por lo tanto

$$P(\mu) = n\mu - \tilde{a}(n)$$

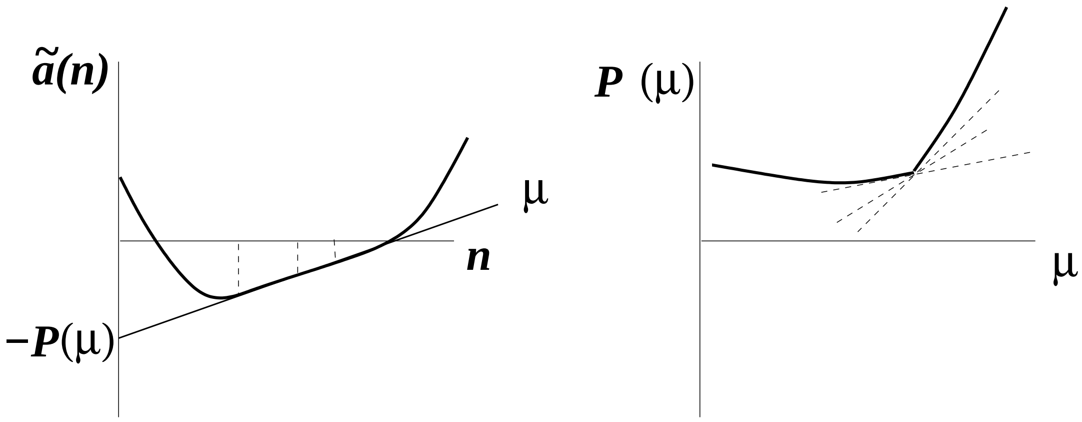
es la trasformada de Legendre de de $\tilde{a}(n)$ pues $\mu = \left(\frac{\partial a}{\partial n}\right)_T$, y

$$\tilde{a}(n) = n\mu - P(\mu)$$

su transformada de legendre inversa. Ademas dado un n siempre puedo calcular μ y viceversa de forma que hay una relación biunívoca.



Esto no ocurre cuando tenemos, por ejemplo, un cambio de fase de primer orden pues esta relación no es biunívoca



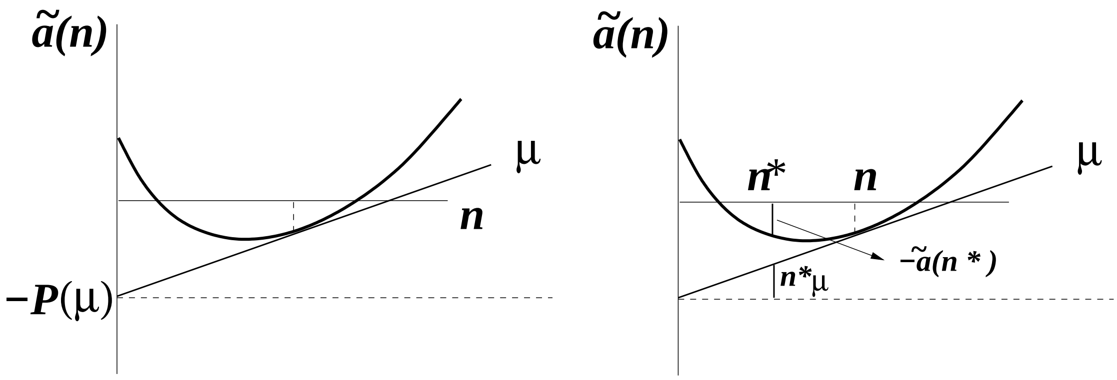
al calcular la inversa

$$\tilde{a}(n) = n\mu - P(\mu)$$

se tiene que $n = \left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_T$, no está definida en ese punto.
debemos en estos caso utilizar una transformada de Legendre generalizada

$$P(\mu) = \sup_{n} \{n\mu - \tilde{a}(n)\}$$

Cuando no hay un cambio de fase coincide con la definición usual moviéndonos por diferentes n^* el máximo de $n\mu - \tilde{a}(n)$ ocurre para el n tal que la recta $n\mu$ es tangente a la curva $a(n)$



En los cambios de fase con la nueva definición tenemos que todas las pendientes comprendidas entre esas pendientes límites son válidas