

Física Estadística

3. Fluctuaciones, equivalencia de colectividades y límite termodinámico

Profesor: P.I. Hurtado¹

Departamento de Electromagnetismo y Física de la Materia, e Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada. E-18071 Granada. España

E-mail: phurtado@onsager.ugr.es

Web asignatura: <http://ic1.ugr.es/statphys>

Resumen. Tercer tema del curso de Física Estadística del Grado en Física de la Universidad de Granada. En este tema estudiamos las fluctuaciones de diferentes observables relevantes en las colectividades introducidas en el tema anterior. Este estudio nos permitirá abordar también la equivalencia de las diferentes colectividades.

Referencias

- [1] J.J. Brey Abalo et al, *Mecánica Estadística*, UNED, Madrid (2001).
- [2] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley and Sons, New York (1975).
- [3] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics (2nd edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
- [4] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Física Estadística*, Reverté S.A., Madrid (1975).
- [5] L.E Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics (4th edition)*, Wiley and Sons, New York (2016).
- [6] J.J. Binney et al, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [7] R. Kubo, *Statistical Mechanics: an Advanced Course with Problems and solutions (2nd edition)*, North-Holland (1999).

* Copyright de estas notas: P.I. Hurtado, M.A. Muñoz, P.L. Garrido, J.J. Torres y J. Marro. Versión provisional en fase de mejora.

<i>ÍNDICE</i>	2
Índice	
1. Motivación	3
2. Fluctuaciones canónicas de la energía	4
3. Fluctuaciones macrocanónicas en el número de partículas	9
4. Límite termodinámico	13
4.1. Condiciones sobre el potencial de interacción para la existencia de la termodinámica	14
4.1.1. Catástrofe por agrupación de partículas debido a interacciones de corto alcance	15
4.1.2. Catástrofe por agrupación de partículas debido a interacciones de largo alcance	17
5. Apéndice A: Fluctuaciones macrocanónicas de la energía	21

1. Motivación

- En el capítulo anterior hemos visto que en **diversas circunstancias** (energía fija, equilibrio térmico o equilibrio térmico-material), podemos deducir **distintas funciones de partición** (Ω , Z o Ξ , respectivamente), dependientes de distintos conjuntos de **variables macroscópicas**: $\Omega(U, V, N)$, $Z(T, V, N)$ y $\Xi(T, V, \mu)$, siendo U la energía interna, V el volumen, N el número de partículas, T la temperatura, y μ el potencial químico. Cada una de estas funciones de partición se asocia con un **potencial termodinámico distinto**: entropía $S(U, V, N)$, energía libre de Helmholtz $A(T, V, N)$, y potencial macrocanónico o potencial de Landau $J(T, V, \mu)$.
- El presente capítulo complementa al anterior en dos sentidos. En primer lugar, vamos a estudiar el **problema de las fluctuaciones** de las variables que pueden cambiar, así como la resultante **equivalencia de colectividades**.
- Un mismo problema puede abordarse de distintas maneras (usando distintos potenciales termodinámicos y distintas colectividades). **En el límite termodinámico los resultados “físicos/medibles” deberían ser consistentes**. Y eso es lo que vamos a demostrar.
- Para analizar este problema, **estudiaremos las fluctuaciones de la energía** en las colectividades canónica y macrocanónica, y veremos que –a pesar de haber permitido en ellas que la energía tome cualquier valor posible– **las fluctuaciones respecto al valor más probable son despreciables en el límite termodinámico**.
- Esto es: **aunque la energía E puede fluctuar, la única contribución significativa al resultado final es la de la energía media o más probable**. Veremos que dicho valor es el correspondiente a una **colectividad microcanónica** con una función temperatura igual al valor de la temperatura del baño térmico.
- Algo análogo ocurre en la macrocanónica con las fluctuaciones en el número de partículas N .
- **También discutiremos bajo qué condiciones microscópicas los potenciales termodinámicos emergentes están bien definidos** y tienen las propiedades que les exige la termodinámica

2. Fluctuaciones canónicas de la energía

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

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

Derivando respecto β obtenemos:

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

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

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

Esto es:

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

donde $C_V \equiv (\partial U/\partial T)_{V,N}$ es la capacidad calorífica a volumen constante.

- Ésta es la **fórmula de Einstein**, que **relaciona** la varianza de la distribución de energía (o la “magnitud de las fluctuaciones” de la energía), un **observable microscópico**, con una **magnitud macroscópica** medible como es la capacidad calorífica C_V .

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

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

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, la fluctuación relativa es $\sim 10^{-11}$ para $N \sim 10^{22}$), y **tiende a cero en el límite termodinámico**.

- Este resultado es una consecuencia directa del **teorema del límite central**.
- En el límite termodinámico, el formalismo canónico conduce, de hecho, a una **situación semejante a la representada por la colectividad microcanónica** con una energía $U = \langle H \rangle$. De esta forma, **los microestados típicos de la colectividad canónica tienen una energía H distribuida estrechamente alrededor de $\langle H \rangle$** .
- Con objeto de profundizar en esta propiedad, adoptamos otro punto de vista, muy similar a un cálculo hecho en el capítulo anterior usando la **aproximación del punto silla**, pero yendo a un **orden superior** en el desarrollo en serie de $1/N$.
- En la canónica, tenemos que:

$$Z_N(T, V) = \int_0^\infty dE e^{-\beta E} \Omega(E), \quad (3)$$

donde hemos cambiado ligeramente la notación para la función de partición. La **media de la energía** se puede escribir como

$$\langle H \rangle = \int_0^\infty dE E p(E) \quad \text{con} \quad p(E) = \frac{1}{Z_N} e^{-\beta E} \Omega(E), \quad (4)$$

donde $p(E)dE$ es la probabilidad en la colectividad canónica de encontrar al sistema con una energía entre E y $E + dE$.

- Analicemos el comportamiento de $p(E)$ para $N \rightarrow \infty$. Puesto que

$$\ln [Z_N p(E)] = -\beta E + \ln \Omega(E), \quad (5)$$

si además recordamos que $S(E)/k_B = \ln \Omega(E)$, podemos escribir

$$\ln [Z_N p(E)] = -\beta E + \frac{1}{k_B} S(E) = -\beta [E - TS(E)]. \quad (6)$$

- Observamos entonces que la distribución de energía $p(E)$ tiene una estructura en la colectividad canónica de tipo:

$$p(E) \simeq Z_N^{-1} \exp \left[-N\beta a \left(\frac{E}{N} \right) \right] \quad (7)$$

donde $a(e) \equiv e - Ts(e)$. Por tanto, en el límite $N \rightarrow \infty$, *el valor $e^* = E^*/N$ que minimice la función $a(e)$ es el que tiene (muchísima) mayor probabilidad de ocurrir.*

- La condición de extremo es $\partial_e s(e)|_{e^*} = 1/T$. Si desarrollamos la función $a(e)$ alrededor de e^* obtenemos:

$$p(e) = Z_N^{-1} \exp \left[-N\beta a(e^*) + \frac{N}{2k_B} s''(e^*) (e - e^*)^2 + \mathcal{O}(N\beta (e - e^*)^3) \right]. \quad (8)$$

Esta expresión, que incluye el término dominante y el siguiente orden, nos permite estudiar valores medios termodinámicos, pero también ver explícitamente como son las desviaciones respecto a ellos.

- Sabemos de la discusión al inicio de esta sección que *las fluctuaciones cuadráticas de la energía total son extensivas en N* , por lo que *las fluctuaciones cuadráticas de la energía por partícula e decaen como $1/N$* . En efecto, haciendo

ahora el cambio de variables $y = \sqrt{N}(e - e^*)$, o equivalentemente $e = e^* + N^{-1/2}y$, y teniendo en cuenta la conservación de la probabilidad, $p(e) de = p(y) dy$, obtenemos para la distribución de la variable y que

$$p(y) = \frac{e^{-N\beta a(e^*)}}{\sqrt{N}Z_N} \exp \left[+\frac{s''(e^*)}{2k_B} y^2 + O(N^{-1/2}y^3) \right] \quad (9)$$

donde el dominio de la distribución pasa de ser $e \in [0, \infty)$ a $y \in [-\sqrt{N}e^*, \infty)$.

- De la termodinámica, sabemos que se cumplen las siguientes propiedades

$$\begin{aligned} \frac{\partial s(e^*)}{\partial e^*} &= \frac{1}{T(e^*)} \\ \frac{\partial^2 s(e^*)}{\partial e^{*2}} &= -\frac{1}{T(e^*)^2} \left(\frac{de^*}{dT} \right)^{-1} = -\frac{1}{T^2 c_v} \end{aligned} \quad (10)$$

donde c_v es el calor específico (intensivo) a volumen constante.

- Por tanto, para $N \rightarrow \infty$, obtenemos para la distribución de fluctuaciones escaladas de la energía por partícula respecto a su media

$$p(y) = \frac{1}{\sqrt{2\pi k_B T^2 c_v}} \exp \left[-\frac{y^2}{2k_B T^2 c_v} \right] \quad (11)$$

con $y \in [-\infty, \infty]$, y donde el pre-factor se ha fijado imponiendo la condición de normalización. En conclusión, $y = \sqrt{N}(e - e^*)$ es una variable aleatoria gaussiana con media y desviación típica:

$$\langle y \rangle = 0 \quad , \quad \langle y^2 \rangle = k_B T^2 c_v \quad (12)$$

lo que implica, deshaciendo el cambio, que

$$\langle e \rangle = e^* \quad , \quad \langle (e - \langle e \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{N} k_B T^2 c_v \quad (13)$$

- Por tanto, 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 canónico) de forma gaussiana, con una anchura de orden $1/\sqrt{N}$.
- De esta discusión se deduce que, en el límite termodinámico, la distribución de la energía por partícula en la colectividad canónica se puede aproximar por una delta de Dirac.
- Observemos que, debido a la igualdad: $\frac{\partial s(e^*)}{\partial e^*} = \frac{1}{T(e^*)}$ la energía es la energía de la microcanónica, para la que esta derivada coincide con la inversa de la temperatura, que define la colectividad canónica.
- Notemos también, una vez más, que si el calor específico diverge (esto es, crece rápidamente con alguna potencia de N) todo el argumento falla. Esto ocurre en los puntos críticos de transiciones de fase. Sin embargo, la equivalencia de colectividades sigue siendo cierta en los puntos críticos (sólo que hace falta demostrarlo de un modo más elaborado).
- En la próxima sección veremos un ejemplo claro de esto y mostraremos evidencia experimental de qué ocurre en los puntos críticos.

3. Fluctuaciones macrocanónicas en el número de partículas

- En lo que respecta a la **colectividad macrocanónica**, su diferencia con las otras colectividades es también más conceptual que práctica. Aunque N y E son ahora variables, sus distribuciones se concentran 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 microestado α con N partículas y energía $H(\alpha)$** es

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

con la **función de partición macrocanónica** definida como

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

y 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.

- De la expresión anterior para la probabilidad se obtiene inmediatamente que

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

y además

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

- Así obtenemos que la magnitud de las **fluctuaciones en el número de partículas** se puede escribir como:

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

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

$$\boxed{\langle (\Delta N)^2 \rangle = k_B T \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{V,T}}. \quad (14)$$

- Este resultado es **paralelo al obtenido en la colectividad canónica por Einstein**. Muestra que la fluctuación cuadrática media es **extensiva en el número de partículas**, i.e.

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = \langle (N - \langle N \rangle)^2 \rangle \sim N$$

de modo que, tal y como ya anunciamos, la **fluctuación relativa** es

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

- Veamos ahora 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 K_T** en termodinámica se puede escribir como

$$\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T} = NnK_T, \quad (15)$$

con $n = N/V$, obtenemos que

$$\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{\langle N \rangle} = nk_BTK_T. \quad (16)$$

- Para obtener la **relación anterior para la compresibilidad isoterma**, basta con utilizar relaciones conocidas de la **termodinámica**. En efecto

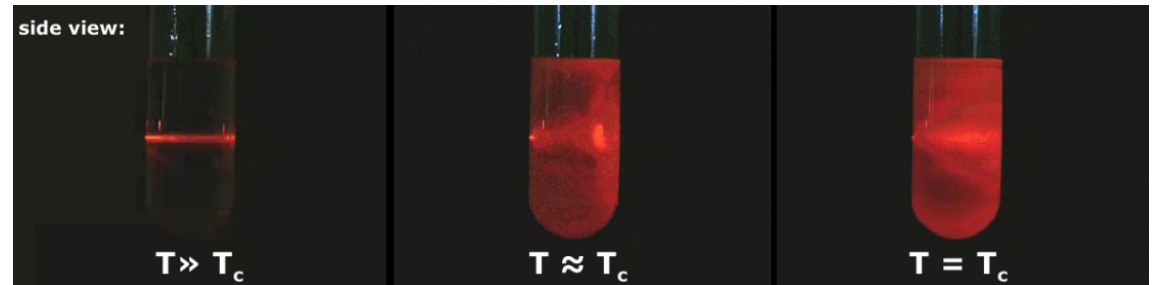
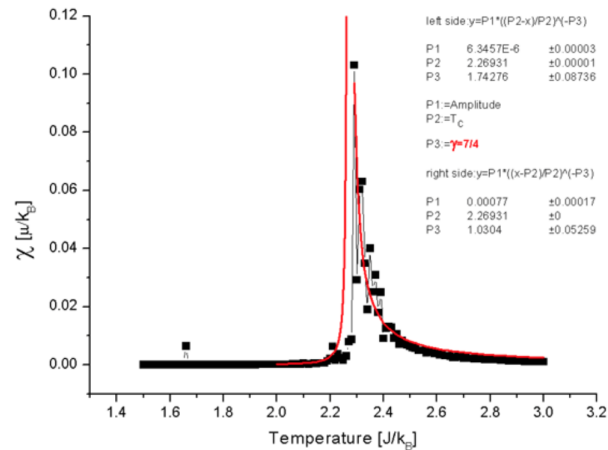
$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}.$$

Utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem $d\mu = vdP - sdT$ sabemos que

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial v}\right)_T = v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \quad (17)$$

donde $v = V/N$ y, 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 obtiene $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{V,T} = NnK_T$.

- La ecuación (16), que relaciona fluctuaciones en el número de partículas con la compresibilidad isoterma (de fácil medida), indica que **un sistema muy compresible (i.e. para el que K_T es grande), como un gas diluido, será más favorable a grandes fluctuaciones en el número de partículas si lo comparamos con, por ejemplo, un sólido (que es poco compresible ya que tiene una K_T pequeña).**



- Esta implicación es **especialmente importante en las proximidades de un punto crítico**. El ejemplo típico es el de la transición gas-líquido, donde la compresibilidad K_T diverge ($K_{T \approx T_c} \sim \infty$, ver figura de la izquierda), al igual que el calor específico C_V y otras susceptibilidades. Esta divergencia implica, a través de la ecuación anterior, que **las fluctuaciones relativas en la densidad dejan de ser despreciables en el punto crítico** y se hacen de orden unidad.
- **Estas fluctuaciones se pueden observar en la práctica**. Son las que dan lugar a la formación de gotas 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 estudiará en otra parte) puesto en evidencia por Andrews (~ 1870) con CO_2 .
- Es importante resaltar **dos consecuencias importantes**: (i) 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**; (ii) 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. Límite termodinámico

- Para definir las colectividades canónica y macrocanónica hemos necesitado el concepto de **baño térmico** y con él, el de sistemas con un número cuasi-infinito de grados de libertad.
- Para identificar los diferentes parámetros y potenciales termodinámicos **hemos usado varias hipótesis razonables pero aún por demostrar**:
 - **Existencia** para todo valor de sus parámetros.
 - **Extensividad**: $X(A, N) = Nx(A/N)$.
 - **Independencia** de la forma del recipiente.
- También hemos de comprobar que los potenciales macroscópicos obtenidos por la Física Estadística tienen las **propiedades que se exigen a los potenciales termodinámicos**, a saber:
 - **Estabilidad**: los potenciales termodinámicos han de tener unas propiedades de concavidad-convexidad determinadas con respecto a sus parámetros naturales para que, por ejemplo, la presión, la temperatura, el calor específico, las compresibilidades, etc. sean siempre positivas.
 - **Analiticidad**: los potenciales termodinámicos deben de poder presentar de forma natural no-analiticidades en los cambios de fase.
- Estas propiedades se han de cumplir en el **límite termodinámico**:

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

- Todas estas características **se han demostrado matemáticamente en los últimos cincuenta años**. De esta forma la Física Estadística se ha convertido en un teoría bien fundamentada y matemáticamente rigurosa.

- Veremos que es **sencillo demostrar en sistemas ideales** que existen potenciales como A en el límite termodinámico, pero las demostraciones se complican cuando las partículas interactúan.
- En el proceso de realizar las demostraciones rigurosas se descubrió que **NO todos los potenciales de interacción dan lugar a una termodinámica bien definida** (un ejemplo característico de este problema es el **potencial gravitatorio**).

4.1. Condiciones sobre el potencial de interacción para la existencia de la termodinámica

- Sea un sistema de N partículas en equilibrio con **Hamiltoniano**:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + \Phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N),$$

donde el potencial tiene la forma de una **interacción a pares**:

$$\Phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) = \sum_{j>i=1}^N \sum \phi(r_{ij}), \quad r_{ij} \equiv |\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|$$

- Las **condiciones suficientes** para un sistema con este Hamiltoniano tenga una **termodinámica bien definida** son:
 1. **Estabilidad**: Existe una constante $b > 0$ tal que, para toda configuración espacial $(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N)$ el potencial debe de cumplir:

$$\boxed{\Phi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_N) \geq -bN}.$$

Esta propiedad **indica dos cosas**: la energía de interacción está **acotada por debajo** (tiene un mínimo) y que esa cota puede de disminuir con N *como mucho* de forma lineal (**la cota no debe de decrecer demasiado rápido**).

2. **Moderación:** Dado un potencial de interacción $\phi(r)$, existen tres constantes $C > 0$, $x > 0$ y $R > 0$ tales que se cumple:

$$|\phi(r)| \leq Cr^{-3-x} \quad \text{para } r > R.$$

Esta condición es necesaria para la estabilidad del sistema a grandes distancias. Si esta condición se viola, el potencial de interacción de dos subsistemas macroscópicos es siempre mayor que el potencial de la unión de los mismos (y no se tiene extensividad).

- Para entender mejor las condiciones sobre el potencial de interacción vamos a ver la termodinámica que se generaría con algunos potenciales que no cumplen las propiedades de estabilidad y/o moderación. El análisis lo hacemos a partir de la colectividad canónica, pues es más simple.

4.1.1. Catástrofe por agrupación de partículas debido a interacciones de corto alcance

- A veces se le llama “catástrofe ultravioleta”
- Supongamos un potencial de interacción tal, que dado un $\delta > 0$ pequeño, el potencial ϕ entre dos partículas a distancias menores que 2δ es $\phi(r \leq 2\delta) \leq -b < 0$.
- Vamos a comparar la probabilidad del conjunto de configuraciones donde **TODAS** las partículas están localizadas en una pequeña esfera de radio δ situada en el centro del volumen del sistema (P_{colapso}), con la probabilidad del conjunto de configuraciones donde las partículas se distribuyen uniformemente por el volumen (P_{regular}).
- La energía potencial total del sistema en el primer caso (colapso) cumple

$$\Phi = \sum_{j>i=1}^N \sum \phi(r_{ij}) \leq -b \frac{N(N-1)}{2},$$

pues todas parejas de partículas están interaccionando con energías menores a $-b$. Nótese que, por tanto, este potencial NO cumple la condición de estabilidad.

- Podemos escribir la [probabilidad de encontrar el sistema en situación de colapso](#) como

$$P_{\text{colapso}} = \frac{1}{Z} \int dp \int_C dq e^{-\beta(K(p)+\Phi(q))},$$

donde $K(p)$ es la energía cinética y C es el hiper-volumen de radio δ donde están todas las partículas de un hipotético colapso.

- Es inmediato ver, usando la cota anterior para la energía potencial total, que

$$P_{\text{colapso}} \geq \frac{1}{Q} \left(\frac{4}{3} \pi \delta^3 \right)^N e^{\beta b N(N-1)/2},$$

donde hemos cancelado las integrales en espacio de momentos y definido:

$$Q = \int_V dq e^{-\beta \Phi(q)}$$

- Por otra parte la [energía potencial de las configuraciones regulares](#) cumplen $\Phi \geq -gN$ ($g > 0$) pues suponemos que las partículas están tan separadas que, como máximo, cada una ve una pequeña cola atractiva entre ellas. De esta forma podemos escribir:

$$P_{\text{regular}} \leq \frac{1}{Q} V^N e^{\beta g N}$$

- Observamos entonces que

$$\frac{P_{\text{regular}}}{P_{\text{colapso}}} \leq \text{cte} \left(\frac{V}{\delta^3} \right)^N \exp [\beta g N - \beta b N(N-1)/2].$$

Aunque $V = N/\rho \gg \delta$ el término con b domina cuando $N \rightarrow \infty$ y la relación [tiende a 0 en ese límite](#).

- Esto es, [cuando el potencial de interacción no cumple la condición de estabilidad](#), es mucho más probable en el límite termodinámico encontrar al sistema colapsado en un pequeño volumen de radio δ que distribuido homogéneamente en el volumen del sistema.

4.1.2. Catástrofe por agrupación de partículas debido a interacciones de largo alcance

- A veces se le llama “catástrofe infrarroja”
- Ocurre cuando el potencial es demasiado atractivo a grandes distancias. Para simplificar supondremos que el potencial es de **núcleo duro para distancias cortas** (esto es $\phi(r) = \infty$ si $r < r_0$), y **así evitamos la catástrofe ultravioleta** descrita anteriormente. Así también evitamos que el sistema tenga densidades superiores a las de empaquetamiento máximo.
- Supongamos que para distancias grandes el potencial de interacción cumple:

$$\phi(r) \sim -g |r|^{-3+\epsilon}$$

donde $\epsilon > 0$ y $g > 0$. Nótese que este caso *incluye el potencial gravitatorio, para el que $\epsilon = 2$ y $g = Gm$* .

- En este caso **comparamos la probabilidad de las configuraciones regulares con las de casi-empaquetamiento** (partículas juntas a distancias de $r \sim 2r_0$). Suponemos que las configuraciones de casi-empaquetamiento se mueven en un **volumen ligeramente superior al del empaquetamiento máximo** para permitir cierta movilidad de las partículas:

$$V_e = V_{cp}(1 + \delta)^3,$$

donde V_{cp} es el volumen que tiene el sistema en su empaquetamiento máximo (*close packing* en inglés). Así la densidad del sistema es, para estas configuraciones:

$$\rho_e = \frac{N}{V_e} = \frac{\rho_{cp}}{(1 + \delta)^3},$$

con ρ_{cp} la densidad en el empaquetamiento máximo.

- En cada una de las dimensiones las partículas tienen un **rango de movimiento** del orden de

$$V_e^{1/3} - V_{cp}^{1/3} = V_{cp}^{1/3} \delta.$$

El **volumen libre** que tienen cada partícula en estas configuraciones es $W \sim \frac{(V_{cp}^{1/3} \delta)^3}{N} = \delta^3 / \rho_{cp}$.

- Para ambos tipos de configuraciones (la regular y la casi-empaquetada) podemos suponer que **la densidad de partículas está uniformemente distribuida**. Teniendo en cuenta que la energía de interacción de una sola partícula en un medio con densidad $\tilde{\rho}$, a orden dominante en el límite $\tilde{L} \equiv \tilde{V}^{1/3} \rightarrow \infty$, viene dada en $3d$ por $\tilde{\rho} \int_0^{\tilde{L}} g r^{-3+\epsilon} d\mathbf{r} \propto g \tilde{\rho} \tilde{V}^{\epsilon/3}$, donde hemos usado que $d\mathbf{r} = 4\pi r^2 dr$, es razonable **aproximar el potencial de interacción total** de la forma siguiente:

$$\Phi \sim \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \tilde{\rho} \int d\mathbf{r} \phi(|\mathbf{r}|) \sim -ANg\tilde{\rho}\tilde{V}^{\epsilon/3},$$

donde

- \tilde{V} es V en el caso regular y V_e en el caso empaquetado, y
- $\tilde{\rho}$ es ρ en el caso regular y ρ_e en el caso empaquetado.
- Es importante observar que, al hacer la integral en 3-dimensiones, **el caso de decaimiento r^{-3} marca la frontera entre que la potencia resultante sea positiva o negativa**. Así,

$$P_{\text{regular}} \sim \frac{CV^N}{h^{3N}N!} \exp \left[\beta ANg\rho V^{\epsilon/3} \right] \quad \text{con} \quad V = N/\rho,$$

mientras que

$$P_{\text{colapso}} \sim \frac{CW^N}{h^{3N}N!} \exp \left[\beta ANg\rho_e V_e^{\epsilon/3} \right] \quad \text{con} \quad V_e = N/\rho_e.$$

- Observamos que, a pesar de que W es infinitamente más pequeño que V en el límite termodinámico, los factores que acompañan a la g favorecen que P_{colapso} sea más grande. Así, recordando que $\rho_e = \rho_{cp}/(1 + \delta)^3$:

$$\frac{P_{\text{regular}}}{P_{\text{colapso}}} \sim \text{cte} \left(\frac{V}{W} \right)^N \exp \left[A\beta g N^{1+\epsilon/3} \left(\rho^{1-\epsilon/3} - \rho_{cp}^{1-\epsilon/3} (1 + \delta)^{-3+\epsilon} \right) \right] \xrightarrow[\epsilon > 0]{N \rightarrow \infty} 0,$$

ya que $\rho < \rho_{cp}$ (para valores de δ suficientemente pequeños). Esto es, las configuraciones empaquetadas son mucho más probables que las uniformes.

- Observamos que $\epsilon = 0$ marca la frontera entre signos positivos y negativos, y por tanto, marca un cambio de comportamiento.
- Esto es, un sistema que sea demasiado atractivo a grandes distancias NO ocupa el volumen que se le da sino se quedará confinado en una configuración cercana al de empaquetamiento.
- Esto es lo que les ocurre a las estrellas y por ello *no se puede aplicar la Termodinámica de forma directa a estos sistemas*: ni se evaporan intentando ocupar todo el espacio accesible, ni colapsan debido a las enormes fuerzas repulsivas nucleares.
- El caso extremadamente importante del potencial coulombiano no cumple ninguna de la dos condiciones.
- Históricamente, esto supuso un grave revés para la fundamentación de la Mecánica Estadística, pues cualquier sistema real puede imaginarse —en buena aproximación— como conjunto de electrones y núcleos obedeciendo la mecánica cuántica no-relativista.
- Lars Onsager (1939) abordó el problema de la estabilidad llegando a encontrar una cota inferior para un potencial de la forma $\Phi \geq -N\alpha$ si se supone que las partículas tienen un núcleo rígido.

- Actualmente sabemos que puede encontrarse una cota inferior para la energía total como consecuencia directa de los principios cuánticos. Por ejemplo, [Dyson y Lenard \(1967,1968\)](#) mostraron que, para N fermiones en presencia de cargas positivas, la energía del estado fundamental es $\epsilon_0 > -N\alpha$.
- Este resultado sugiere que el principio de exclusión de Pauli juega, en la práctica el papel de un núcleo rígido. Para éste y otros detalles, referimos a [E.H. Lieb](#), Rev. Mod. Phys.**48**, 553 (1976).
- El [potencial coulombiano](#) tampoco es moderado pero [Lebowitz y Lieb \(1969–1973\)](#) han llegado a probar la existencia del límite termodinámico para sistemas eléctricamente neutros (que resulta ser consecuencia de los [efectos de apantallamiento](#), que hacen que la [interacción efectiva](#) se pueda representar por [potenciales de alcance limitado, tipo Yukawa](#))
- El [potencial gravitatorio](#) tampoco cumple las condiciones y NO hay ningún caso conocido en que se pueda demostrar la existencia del límite termodinámico y con éste la posibilidad de utilizar la Termodinámica en este tipo de sistemas.
- Existen intentos recientes de definir una [física estadística de sistemas no extensivos](#), que pudiese abarcar la gravitación, pero aún no se ha logrado de forma rigurosa.

5. Apéndice A: Fluctuaciones macrocanónicas de la energía

- Hemos visto en este capítulo cómo la forma de [las fluctuaciones de la energía en la colectividad canónica](#) demuestra la equivalencia entre esta colectividad y la microcanónica. También hemos visto cómo la forma de [las fluctuaciones del número de partículas \(o la densidad\) en la colectividad macrocanónica](#) demuestra la equivalencia entre esta colectividad y la canónica. Estudiemos ahora las [fluctuaciones macrocanónicas de la energía](#).
- Recordando que en la colectividad macrocanónica [la probabilidad de un microestado \$\alpha\$ con \$N\$ partículas se escribe como \$\rho\(\alpha; N\) = z^N e^{-\beta H_N\(\alpha\)} / \Xi\(T, V, z\)\$](#) , tenemos sucesivamente que:

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

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

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

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

$$\boxed{\langle (\Delta E)^2 \rangle = \langle (\Delta E)^2 \rangle_{\text{canon}} + \langle (\Delta N)^2 \rangle \left[\left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{T,V} \right]^2} . \quad (18)$$

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 (para satisfacer a los curiosos) de

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

En general, dada una función $\varpi = \varpi(x, y, z)$, 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:

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

Además,

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

$$\left. \begin{array}{l} dU = TdS - PdV + \mu dN \\ \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu + T\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V} \end{array} \right\} \Rightarrow (**) \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu - T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{N,V}$$

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

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

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.