

L'equació d'estat de van der Waals-Maxwell a partir d'una interacció feble de llarg abast

Ricard Alert Zenón

Ampliació de física estadística. Facultat de Física de la Universitat de Barcelona. 13 d'octubre de 2010



1 Introducció

Entenem per l'equació d'estat de van der Waals-Maxwell aquella que resulta de combinar l'equació d'estat de van der Waals per a un gas real amb la construcció de Maxwell que, quan Maxwell la va formular, descrivia fenomenològicament el comportament del gas de van der Waals a la regió de coexistència de fases, en la transició entre fases. L'equació de van der Waals

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = k_B T, \quad a, b \text{ constants} \quad (1)$$

prediu unes isoterms en el pla P-v que no tenen cap extrem relatiu per temperatures superiors a una certa temperatura anomenada temperatura crítica, T_c . En canvi, per temperatures menors a aquesta les isoterms presenten dos extrems relatius, un màxim i un mínim. Això fa que en aquest rang de temperatures hi hagi una zona de la isoterma que és termodinàmicament inestable ja que, forçosament, per tal d'anar del mínim al màxim relatiu la pressió ha de créixer amb el volum per partícula:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T \geq 0 \implies \kappa_T = -\frac{1}{v} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T} \leq 0 \quad (2)$$

I que la compressibilitat isoterma, κ_T , sigui negativa indica inestabilitat termodinàmica.

Això es pot veure analitzant els zeros per la variable v de l'equació de van der Waals posada de la forma

$$v^3 - \left(b + \frac{k_B T}{P}\right)v^2 + \frac{a}{P}v - \frac{ab}{P} = 0 \quad (3)$$

Fixada una pressió, aquesta equació té un sol zero real (i dos de complexos conjugats) per $T \geq T_c$ i mentre que totes tres solucions són reals per $T < T_c$. Això vol dir que, mentre que a la regió $T \geq T_c$ l'equació de van der Waals prediu un únic valor de volum per a cada pressió, a la regió $T < T_c$, l'equació de van der Waals prediu tres valors diferents de volum per a cada pressió.

La presència d'aquesta zona termodinàmicament inestable va fer que Maxwell corregís l'equació d'estat de van der Waals en aquesta zona per tal d'adaptar-la a les mesures experimentals. Aquestes mostraven una transició de fase, de gas a líquid, en aquesta regió, que es dona a pressió i temperatura constant. Per fer palès aquest fet de forma correcta, Maxwell es va adonar que calia substituir la zona de la inestabilitat en el pla P-v, anomenem-la $[v_l, v_g]$, per un segment horitzontal tal que l'àrea total compresa entre la corba de van der Waals i el segment fos nul·la. És a dir, el segment s'havia de situar a una pressió tal que l'àrea tancada entre la part de la corba de pressió major a la del segment i el segment fos la mateixa que l'àrea tancada entre la part de la corba de pressió menor a la del segment i el segment. Aquest procediment s'anomena la construcció de Maxwell i fa referència al segment que abarca tota la zona de coexistència de fases $[v_l, v_g]$. Matemàticament es pot expressar com

$$\int_{v_l}^{v_g} (P^*(v, T) - P_{trans}(T)) dv = 0; \quad T < T_c \quad (4)$$

on $P^*(v, T)$ és la pressió donada per l'equació de van der Waals malgrat ser conscients que no és la pressió físicament correcta del sistema en aquesta regió

$$P^*(v, T) = \frac{k_B T}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (5)$$

i $P_{trans}(T)$ és la pressió constant que es dona en la zona de coexistència i que es troba d'aquesta forma segons la construcció de Maxwell.

A continuació deduirem l'equació de van der Waals corregida segons la construcció de Maxwell a partir de suposar un potencial d'interacció entre les partícules d'un gas. Aquesta interacció la prendrem molt feble però de llarg abast. El fet que sigui molt feble quadra amb l'obtenció de l'equació de van der Waals a partir del desenvolupament del virial, com una correcció sobre el gas ideal deguda a la interacció entre les partícules que se suposa nul·la en el cas ideal.

2 El potencial d'interacció de Kac

El potencial d'interacció que considerarem forma part d'una classe de potencials anomenats potencials de Kac. Les condicions que ha de satisfer un potencial, U^{tot} , per ser un potencial de Kac són les següents:

- Ha de contenir una part corresponent al potencial d'esferes dures, $U^{H.S.}(r)$, i una part atractiva, $U(r, \gamma)$:

$$U^{tot} = U^{H.S.}(r) + U(r, \gamma), \quad \gamma > 0 \quad (6)$$

on γ és un paràmetre i

$$U^{H.S.}(r) = \begin{cases} \infty; & r \leq d_0 \\ 0; & r > d_0 \end{cases} \quad (7)$$

$$-\infty < U(r, \gamma) < 0 \quad (8)$$

- La part atractiva ha de tenir la forma

$$U(r, \gamma) = \gamma^d \varphi(\gamma r) \quad (9)$$

on d és la dimensió de l'espai i

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} U(r, \gamma) = 0 \quad \forall r \quad (10)$$

- El valor absolut de la part atractiva ha de ser prou fortament decreixent com per ser integrable i complir

$$\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{r} U(r, \gamma) = -\alpha, \quad \alpha > 0 \quad (11)$$

on α és una constant independent de γ i de d .

D'aquestes condicions podem veure que la part atractiva és de llarg abast però té una cua integrable i que s'afebleix a mesura que fem decreixer el paràmetre γ . A més veiem que quan modifiquem el paràmetre γ es conserva l'àrea compresa entre la corba del potencial i l'eix radial. Això vol dir que quan afeblim el potencial fent γ petit, augmenta el seu abast. És a dir, que l'abast de la interacció va com $1/\gamma$.

2.1 Exemple

A continuació donarem un exemple d'un potencial d'aquesta classe per tal de fer-nos la idea de les seves propietats. Prenem la funció

$$\varphi(\gamma r) = A e^{-\gamma r}, \quad -\infty < A < 0 \quad (12)$$

on A és una constant a determinar. Es pot comprovar que amb aquesta elecció es compleixen totes les condicions demanades. Només comprovarem explícitament la donada per l'expressió (11). Per a fer-ho és convenient fer el canvi de variables $\vec{\xi} \equiv \gamma \vec{r}$:

$$\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{r} U(r, \gamma) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{\xi} \gamma^{-d} U\left(\frac{\xi}{\gamma}, \gamma\right) = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{\xi} \varphi(\xi) \quad (13)$$

Si ara hi introduïm (12) i utilitzem les coordenades esfèriques generalitzades per a fer la integració, tenim

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{r} U(r, \gamma) &= \frac{A}{2} \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{\xi} e^{-\xi} = \frac{A}{2} \int_{\Omega_d} d\Omega_d \int_0^\infty \xi^{d-1} d\xi e^{-\xi} = \\ &= \frac{A\Omega_d}{2} \int_0^\infty \xi^{d-1} d\xi e^{-\xi} = \frac{A\Omega_d \Gamma(d)}{2} \end{aligned} \quad (14)$$

on Ω_d és l'angle sòlid en dimensió d , que val

$$\Omega_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma(\frac{d}{2})} \quad (15)$$

amb la qual cosa

$$\frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{r} U(r, \gamma) = \frac{A\pi^{d/2}\Gamma(d)}{\Gamma(\frac{d}{2})} = -\alpha \quad (16)$$

d'on n'extreiem el valor de la constant A per tal que α sigui independent tant de d com de γ :

$$A = -\frac{\alpha \Gamma(\frac{d}{2})}{\pi^{d/2} \Gamma(d)} \quad (17)$$

3 Condicions d'obtenció de l'equació de van der Waals-Maxwell

Per obtenir l'equació de van der Waals-Maxwell a partir d'un potencial de Kac ho farem sota certes condicions físiques. El procediment a seguir serà el de trobar una fita superior i una d'inferior de l'energia lliure de Helmholtz, i per a fer-ho suposarem que el nostre sistema està confinat en un hipervolum cúbic V . Dividim aquest volum en M hipercubs, ω_i ; $i = 1, \dots, M$, mútuament adjacents d'aresta $s + t$, de manera que

$$V = M (s + t)^d \quad (18)$$

Llavors, les condicions que hem de demanar són les següents:

$$d_0 \ll s + t \ll \frac{1}{\gamma} \ll \sqrt[d]{V} \quad (19)$$

La regió d'esferes dures de les partícules, d_0 , ha de ser molt menor que l'aresta dels hipercubs que prenem, $s + t$, per tal d'assegurar que en cadascun d'ells hi hagi prou partícules per fer-ne un estudi estadístic. La quantitat $1/\gamma$ dóna una estimació de l'abast efectiu del potencial atractiu; així doncs, cal que aquest abast sigui molt major que l'aresta dels hipercubs per tal que hi hagi una interacció rellevant entre partícules situades en diferents hipercubs. Tanmateix, l'abast ha de ser més petit que l'aresta del cub contenidor del sistema per tal de garantir que la interacció sigui prou feble a grans distàncies.

Ara, imaginem uns hipercubs ω'_i ; $i = 1, \dots, M$ situats a l'interior dels anteriors ω_i i concèntrics amb ells. La distància que queda entre dos hipercubs ω'_i l'anomenem t , de manera que estem dient que la seva aresta és s i que la distància entre una cara de ω'_i i la cara homòloga de ω_i és $t/2$. Encara demanarem, doncs, que

$$t > d_0 \quad (20)$$

per tal que les interaccions entre partícules de diferents hipercubs ω'_i siguin de caràcter únicament atractiu. I per últim requerirem que l'efecte relatiu dels passadissos d'amplada t que hem deixat entre els hipercubs ω'_i s'esvaeixi en fer créixer indefinidament la mida dels hipercubs fins al límit del sistema termodinàmic:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} \frac{t}{s} = 0 \quad (21)$$

A continuació definirem més límits que prendrem sobre les fites de l'energia lliure de Helmholtz del nostre sistema per tal de modelitzar les interaccions que governen el gas de van der Waals. Es tracta de tres processos de presa de límits que hem de fer en el següent ordre per consistència:

- *Límit termodinàmic.* Ens definirà la densitat d'energia lliure de Helmholtz. L'hem de dur a terme fent créixer el sistema, $V \rightarrow \infty$, a base d'afegir hipercubs de la mateixa mida $(s + t)^d$, és a dir fent $M \rightarrow \infty$. Sabem que per mitjà d'aquest procés obtenim

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{F(V, nV, T, \gamma)}{V} = \tilde{f}(n, T, \gamma) \quad (22)$$

- *Límit de feblesa del potencial.* Es tracta de fer $\gamma \rightarrow 0$ per tal de posar-se en les condicions sota les quals és vàlida l'equació d'estat de van der Waals, és a dir, amb una interacció interparticular no nul·la però molt feble, que actua tan sols com una pertorbació sobre el cas ideal de partícules no interactuants.

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{f}(n, T, \gamma) \equiv \tilde{f}(n, T, 0^+) \quad (23)$$

- *Límit d'independència de les cel·les construïdes.* Per últim cal fer $s \rightarrow \infty$ per tal d'eliminar la dependència del resultat en la mida de les cel·les hipercúbiques que hem pres per poder fitar l'energia lliure de Helmholtz.

L'ordre amb el qual es duen a terme aquests límits és crucial, i de fet ve marcat per les condicions que hem demanat a l'expressió (19). Si els féssim en un altre ordre estariem incomplint alguna de les premisses que hem fixat allà. De fet, fixem-nos que

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \lim_{\gamma \rightarrow 0} \frac{F(V, N, T, \gamma)}{V} = \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{F^{H.S.}(V, nV, T)}{V} = \tilde{f}^{H.S.}(n, T) \quad (24)$$

mentre que, com hem vist,

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{F(V, N, T, \gamma)}{V} = \lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{f}(n, T, \gamma) \equiv \tilde{f}(n, T, 0^+) \quad (25)$$

4 Fita superior de la densitat d'energia lliure de Helmholtz

Ara que ja hem determinat quin tipus de potencial utilitzarem per deduir l'equació d'estat de van der Waals-Maxwell i quines són les condicions que hem de demanar per què aquesta sigui vàlida, el següent pas a fer és fitar la densitat d'energia lliure de Helmholtz. Hem de començar el procés de trobar la fita per la quantitat que podem calcular directament a partir del potencial d'interacció: la funció de partició.

4.1 Fita inferior de la funció de partició

Suposem que les partícules del sistema estan distribuïdes en els hipercubs ω'_i de manera que hi ha N_i partícules a l'hipercub ω'_i i que no hi ha partícules als passadissos de mida t que hi hem deixat entremig. Així

$$\sum_{i=1}^M N_i = N \quad (26)$$

La funció de partició del sistema és

$$Z(V, T, N, \gamma) = \frac{1}{N! \lambda^{dN}} \int_{V^N} d^{dN} \vec{q} e^{-\beta H'(\vec{q})} \quad (27)$$

on λ és la longitud d'ona tèrmica i simbolitzem

$$\vec{q} \equiv (\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N), \quad d^{dN} \vec{q} \equiv \prod_{i=1}^N d^d \vec{q}_i \quad (28)$$

A més, si $H(\vec{p}, \vec{q})$ és el hamiltonià del sistema, $H'(\vec{q})$ és l'energia potencial total del sistema, és a dir:

$$H(\vec{p}, \vec{q}) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + H'(\vec{q}) = \sum_{j=1}^{dN} \frac{p_j^2}{2m} + \sum_{k < l}^N U^{tot}(r_{k,l}, \gamma) \quad (29)$$

Per fitar la funció de partició del sistema, en primera instància, aprofitant que l'integrand és sempre positiu o nul, integrarem només a les regions on hi ha partícules:

$$\begin{aligned} Z(V, T, N, \gamma) &\geq Z(Ms^d, T, N, \gamma) = \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{dN}} \sum_{\{N_i\}} \frac{N!}{\prod_{j=1}^M (N_j!)} \int_{\omega'_1} \dots \int_{\omega'_M} d^{dN} \vec{q} e^{-\beta H'(\vec{q})} \end{aligned} \quad (30)$$

on la suma sobre $\{N_i\}$ fa referència a una suma múltiple que conté totes les possibles distribucions de les N partícules en els M hipercubs. Escollir una d'aquestes possibles distribucions ens permet trobar una nova fita per la funció de partició:

$$\begin{aligned} Z(V, T, N, \gamma) &\geq Z(Ms^d, T, N, \gamma) \geq \\ &\geq \frac{1}{\lambda^{dN} \prod_{j=1}^M (N_j!)} \int_{\omega'_1} \dots \int_{\omega'_M} d^{dN} \vec{q} e^{-\beta H'(\vec{q})} \equiv \psi \end{aligned} \quad (31)$$

Ara fem la següent separació del potencial:

$$H'(\vec{q}) = H'_{int}(\vec{\tilde{q}}) + H'_{ext}(\vec{q'}) \quad (32)$$

on $H'_{int}(\vec{\tilde{q}})$ és l'energia potencial total de tots els parells de partícules que comparteixen cel·la hipercúbica, $\vec{\tilde{q}}$, mentre que $H'_{ext}(\vec{q'}) < 0$ és l'energia potencial total de tots els parells de partícules que estan en cel·les diferents, $\vec{q'}$. El motiu d'aquesta separació és que, gràcies a les característiques del potencial, podem trobar una fita per $H'_{ext}(\vec{q'})$. És a dir

$$\exists H'_+; H'_{ext}(\vec{q'}) \leq H'_+ \leq 0 \quad (33)$$

Llavors

$$e^{-\beta H'(\vec{q})} = e^{-\beta(H'_{int}(\vec{\tilde{q}}) + H'_{ext}(\vec{q'}))} \geq e^{-\beta(H'_{int}(\vec{\tilde{q}}) + H'_+)} \quad (34)$$

i

$$\begin{aligned} Z(V, T, N, \gamma) &\geq \psi \geq \frac{1}{\lambda^{dN} \prod_{j=1}^M (N_j!)} \int_{\omega'_1} \dots \int_{\omega'_M} d^{dN} \vec{q} e^{-\beta(H'_{int}(\vec{\tilde{q}}) + H'_+)} = \\ &= \prod_{i=1}^M Z(\omega'_i, T, N_i, \gamma) e^{-\beta H'_+} \end{aligned} \quad (35)$$

Ara podem mirar de trobar H'_+ . Si anomenem $\vec{k}_{i,j}$ al vector que va des del centre de la cel·la ω'_i fins al centre de la cel·la ω'_j , tenim:

$$H'_+ = \sum_{i < j}^M N_i N_j U_{max}(\vec{k}_{i,j}) = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^M N_i N_j U_{max}(\vec{k}_{i,j}) \quad (36)$$

on

$$U_{\max}(\vec{k}_{i,j}) = \max_{\vec{g}_i, \vec{g}_j} U(\vec{g}_i - \vec{g}_j, \gamma); \quad \vec{g}_i \in \omega'_i, \vec{g}_j \in \omega'_j \quad (37)$$

Així, doncs, tenint en compte (36) i (37), fent el logaritme neperià de la desigualtat (35) i multiplicant-la pel factor $-k_B T$ obtenim

$$F(V, T, N, \gamma) \leq \sum_{i=1}^M F(\omega'_i, T, N_i, \gamma) + \frac{1}{2} \sum_{l \neq j}^M N_l N_j U_{\max}(\vec{k}_{l,j}) \quad (38)$$

Com hem dit, aquesta desigualtat es verifica per a una certa distribució $\{N_i\}$ de les partícules en les cel·les. En particular, el pitjor dels casos és aquell en el qual

$$N_i = \frac{N}{M} = n(s+t)^d \quad \forall i = 1, \dots, M \quad (39)$$

és a dir, per a la distribució uniforme. En aquest cas, la desigualtat (38) queda, un cop dividida per V

$$\frac{F(V, T, N, \gamma)}{V} \leq \frac{M}{V} F(\omega', T, n(s+t)^d, \gamma) + \frac{n^2(s+t)^{2d}}{2V} \sum_{i \neq j}^M U_{\max}(\vec{k}_{i,j}) \quad (40)$$

4.2 Límit termodinàmic

Arribats a aquest punt ja podem aplicar els tres límits que condicionen l'obtenció de l'equació de van der Waals-Maxwell. El primer que hem de dur a terme és el límit termodinàmic. Per començar, calcularem explícitament el límit termodinàmic de l'últim terme de (40):

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{(s+t)^d}{V} \sum_{i \neq j}^M U_{\max}(\vec{k}_{i,j}) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i \neq j}^M U_{\max}(\vec{k}_{i,j}) = \sum_{i \neq j}^{\infty} U_{\max}(\vec{k}_{i,j}) \quad (41)$$

El límit termodinàmic dels altres termes ja el coneixem, així que finalment obtenim

$$\tilde{f}(T, n, \gamma) \leq \frac{F(\omega', T, n(s+t)^d, \gamma)}{(s+t)^d} + \frac{n^2(s+t)^d}{2} \sum_{i \neq j}^{\infty} U_{\max}(\vec{k}_{i,j}) \quad (42)$$

4.3 Límit de feblesa del potencial

Ara toca aplicar el límit de feblesa del potencial, és a dir, minimitzar l'efecte de les interaccions fent $\gamma \rightarrow 0$. Com abans, comencem pel darrer terme:

$$(s+t)^d \sum_{i \neq j}^{\infty} U_{\max}(\vec{k}_{i,j}) = (s+t)^d \gamma^d \sum_{i \neq j}^{\infty} \varphi_{\max}(\vec{k}_{i,j}) \equiv \sigma \quad (43)$$

Ara canviem la xarxa infinita de cel·les ω'_i amb la qual teníem dividit el sistema fins ara per una feta per hipercubs la mida dels quals depèn de γ . Anomenem $\Delta_{\vec{a}}$ a l'hipercub centrat a la posició donada pel vector d'enters $\vec{a} \in \mathbb{Z}^d$. Cadascun d'aquests hipercubs té aresta $\sqrt[d]{\Delta} = \gamma(s+t)$, de manera que quan fem $\gamma \rightarrow 0$ els

fem cada cop més i més petits però mantenim constant el volum del sistema posant més i més hipercubs. Llavors

$$\sigma = \sum_{\vec{a} \neq \vec{0}} \Delta \max_{\vec{x} \in \Delta_{\vec{a}}} \varphi(\vec{x}); \quad \vec{a} \in \mathbb{Z}^d \quad (44)$$

D'aquesta manera, en el límit els hipercubs correspondran a diferencials de volum. Com que els hipercubs seran infinitament petits, cadascun d'ells contindrà un sol punt, de manera que la funció màxim de l'expressió anterior desapareixerà i quedarà substituïda simplement pel valor de la funció en l'únic punt que conté cada diferencial de volum. Així doncs, si els hipercubs tenen un volum diferencial i sumem per tots ells el producte del seu volum per una funció del punt on es troba cada hipercub, el que estem fent és integrar la funció en qüestió. Llavors

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \sigma = \int_{\mathbb{R}^d} d^d \vec{x} \varphi(\vec{x}) = -2\alpha \quad (45)$$

on el darrer pas s'ha fet en base a les propietats donades per les expressions (11) i (13).

Ara ja podem fer el límit dels altres termes de la desigualtat (42):

$$\tilde{f}(T, n, 0^+) \leq \frac{F^{H.S.}(\omega', T, n(s+t)^d)}{(s+t)^d} - \alpha n^2 \quad (46)$$

on hem tingut en compte

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} F(V, T, N, \gamma) = F^{H.S.}(V, T, N) \quad (47)$$

4.4 Límit d'independència de les cel·les construïdes

Per últim, hem de fer el límit $s \rightarrow \infty$. Utilitzant (21) i (24) ens queda

$$\tilde{f}(T, n, 0^+) \leq \tilde{f}^{H.S.}(T, n) - \alpha n^2 \quad (48)$$

4.5 Evolvent còncava

En aquest moment estem en disposició de restringir encara més aquesta desigualtat utilitzant les propietats que coneixem de la funció $\tilde{f}$. La millora de la desigualtat que durem a terme ens proporcionarà la descripció de la construcció de Maxwell per a l'equació de van der Waals.

Sabem que $\tilde{f}(T, n\gamma)$ és una funció còncava respecte n per a certs potencials, entre els quals s'inclou el potencial de Kac que estem considerant. Com que el límit d'una successió de funcions còncaves segueix essent còncava,

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{f}(T, n, \gamma) = \tilde{f}(T, n, 0^+) \quad (49)$$

conserva la concavitat. Per la seva banda, tant $\tilde{f}^{H.S.}(T, n)$ com αn^2 són còncaves respecte n , però això no significa que $\tilde{f}^{H.S.}(T, n) - \alpha n^2$ ho sigui. Això vol dir que podem reforçar la desigualtat (48) segons

$$\tilde{f}(T, n, 0^+) \leq ECC \left\{ \tilde{f}^{H.S.}(T, n) - \alpha n^2 \right\} \quad (50)$$

on $ECC\{\chi(n)\}$ és l'evolvent còncava de la funció arbitrària $\chi(n)$, que es defineix de la següent manera:

$$\forall n \in \mathbb{R}^+ \quad ECC\{\chi(n)\} = \max \phi(n); \quad \phi(n) \leq \chi(n), \phi(n) \text{ és còncava} \quad (51)$$

on μ és una funció qualsevol. És a dir, l'evolvent còncava d'una funció coincideix amb la funció en els trams on aquesta és còncava, mentre que en les regions on aquesta és convexa, l'evolvent còncava és un segment tangent als dos punts on comença i acaba la regió de convexitat, ja que aquesta és la funció que pren els valors més grans possibles en cada punt tot mantenint la concavitat i sense superar la funció original en cap cas.

Així doncs, la desigualtat (50) ja és la fita superior de la densitat d'energia lliure de Helmholtz que volíem trobar.

5 Fita inferior de la densitat d'energia lliure de Helmholtz

A continuació ens plantegem fitar la densitat d'energia lliure de Helmholtz inferiorment de manera semblant a com l'hem fitat superiorment en la secció anterior.

5.1 Fita superior de la funció de partició

En aquesta ocasió, per fitar la funció de partició distribuïm les partícules del sistema entre els M hipercubs ω_i , a diferència del que hem fet a la secció anterior, on els havíem distribuït als hipercubs ω'_i deixant passadissos on no hi havia partícules. Llavors tenim

$$\begin{aligned} Z(V, T, N, \gamma) &= \frac{1}{N! \lambda^{dN}} \int_{V^N} d^{dN} \vec{q} e^{-\beta H'(\vec{q})} = \\ &= \frac{1}{N! \lambda^{dN}} \sum_{\{N_i\}} \frac{N!}{\prod_{j=1}^M (N_j!)} \int_{\omega_1} \dots \int_{\omega_M} d^{dN} \vec{q} e^{-\beta H'(\vec{q})} \leq \\ &\leq \frac{(N+M-1)!}{N! (M-1)!} \max_{\{N_i\}} \frac{1}{N! \lambda^{dN}} \frac{N!}{\prod_{j=1}^M (N_j!)} \int_{\omega_1} \dots \int_{\omega_M} d^{dN} \vec{q} e^{-\beta H'(\vec{q})} \equiv \\ &\equiv \frac{(N+M-1)!}{N! (M-1)!} \max_{\{N_i\}} Z(V, T, \{N_i\}, \gamma) \end{aligned} \quad (52)$$

Ara fem la següent separació del potencial:

$$H'(\vec{q}) = \sum_{i < j}^N U^{tot}(r_{i,j}) = \sum_{i < j}^N (U^{H.S.}(r_{i,j}) + U(r_{i,j}, \gamma)) = W(\vec{q}) + B(\vec{q}) \quad (53)$$

on W és la part de l'energia potencial deguda al potencial d'esferes dures i $B < 0$ és la part de l'energia potencial deguda al potencial atractiu:

$$W(\vec{q}) \equiv \sum_{i < j}^N U^{H.S.}(r_{i,j}), \quad B(\vec{q}) \equiv \sum_{i < j}^N U(r_{i,j}, \gamma) \quad (54)$$

Encara podem separar W en una part que contingui l'energia de les interaccions entre partícules de la mateixa cel·la i una altra entre partícules de diferents cel·les, de manera que

$$H'(\vec{q}) = W_{int}(\vec{q}) + W_{ext}(\vec{q}) + B(\vec{q}) \quad (55)$$

Ara podem fitar dues d'aquestes quantitats:

$$\exists W_{ext}^-; W_{ext}(\vec{q}) \geq W_{ext}^-, \quad \exists B_-; B(\vec{q}) \geq B_- < 0 \quad (56)$$

Llavors

$$e^{-\beta H'(\vec{q})} = e^{-\beta(W_{int}(\vec{q}) + W_{ext}(\vec{q}) + B(\vec{q}))} \leq e^{-\beta(W_{int}(\vec{q}) + W_{ext}^- + B_-)} \quad (57)$$

i

$$\begin{aligned} Z(V, T, \{N_i\}, \gamma) &\leq \frac{1}{\lambda^{dN}} \frac{1}{\prod_{j=1}^M (N_j!)} \int_{\omega_1} \dots \int_{\omega_M} d^{dN} \vec{q} e^{-\beta(W_{int}(\vec{q}) + W_{ext}^- + B_-)} = \\ &= \prod_{i=1}^M Z^{H.S.}(\omega_i, T, N_i) e^{-\beta(W_{ext}^- + B_-)} \end{aligned} \quad (58)$$

Per tant

$$Z(V, T, N, \gamma) \leq \frac{(N + M - 1)!}{N! (M - 1)!} \max_{\{N_i\}} \prod_{i=1}^M Z^{H.S.}(\omega_i, T, N_i) e^{-\beta(W_{ext}^- + B_-)} \quad (59)$$

Ara bé:

$$W_{ext}^- = 0 \quad (60)$$

de manera que només ens queda trobar la fita B_- . Comencem per

$$B(\vec{q}) \geq \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M N_i N_j U_{min}(\vec{k}_{i,j}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M N_i N_j |U_{min}(\vec{k}_{i,j})| \equiv \eta \quad (61)$$

on

$$U_{min} = \min_{\vec{y}_i, \vec{y}_j} U(\vec{y}_i - \vec{y}_j, \gamma); \quad \vec{y}_i \in \omega_i, \vec{y}_j \in \omega_j \quad (62)$$

Aquesta desigualtat té el mateix sentit que la donada per l'expressió (36). En aquesta ocasió, però, no estem separant la part del potencial interactiu entre el que actua entre partícules a l'interior de la mateixa cel·la i partícules que comparteixen cel·la. Per tant, ara, hem de sumar per a totes les cel·les possibles sense excloure el cas $i = j$ que havíem exclòs a (36) per tal d'extreure les interaccions entre partícules que comparteixen cel·la.

Ara, aprofitant que $B(\vec{q}) < 0$ i sabent

$$N_i N_j \leq \frac{N_i^2 + N_j^2}{2} \quad (63)$$

tenim

$$B(\vec{q}) \geq \eta \geq -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j=1}^M \left(\frac{N_i^2 + N_j^2}{2} \right) |U_{min}(\vec{k}_{i,j})| =$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^M N_i^2 \sum_{j=1}^M \left| U_{min}(\vec{k}_{i,j}) \right| = B_- \quad (64)$$

Així doncs, la desigualtat (59) queda, un cop fet el logaritme neperià i multiplicat pel factor $-k_B T$

$$\begin{aligned} F(V, T, N, \gamma) &\geq k_B T \ln \left(\frac{N! (M-1)!}{(N+M-1)!} \right) + \\ &+ \min_{\{N_i\}} \left(\sum_{i=1}^M F^{H.S.}(\omega, T, N_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M N_i^2 \sum_{j=1}^M \left| U_{min}(\vec{k}_{i,j}) \right| \right) = \\ &= k_B T \ln \left(\frac{N! (M-1)!}{(N+M-1)!} \right) + \\ &+ \min_{\{N_i\}} \left(\sum_{i=1}^M \left(F^{H.S.}(\omega, T, N_i) + \frac{1}{2} N_i^2 \sum_{j=1}^M \left| U_{min}(\vec{k}_{i,j}) \right| \right) \right) \end{aligned} \quad (65)$$

5.2 Evolvent còncava

Per trobar la fita inferior de la densitat d'energia lliure de Helmholtz que perseguim en aquesta secció aplicarem en aquest moment la definició d'evolvent còncava que hem donat a la secció anterior. És important destacar que això no altera l'ordre amb el qual es duen a terme els diversos límits que cal aplicar. Els durem a terme als apartats següents amb el mateix ordre que havíem fixat en començar. També cal remarcar que no utilitzarem les propietats de concavitat de l'energia lliure de Helmholtz en aquest apartat ja que encara no hem fet aparèixer explícitament aquesta quantitat, que només apareix un cop hem fet els límits mencionats. Només utilitzarem la definició d'evolvent còncava.

Considerem $\chi(x)$ una funció qualsevol. Llavors, a causa que l'evolvent còncava és una fita inferior de la funció en qüestió, tenim

$$\sum_{i=1}^c \chi(x_i) \geq \sum_{i=1}^c ECC\{\chi(x_i)\} \quad (66)$$

A més, com que $ECC\{\chi(x_i)\}$ és còncava (per definició), utilitzant la definició de concavitat d'una funció tenim

$$\frac{1}{c} \sum_{i=1}^c ECC\{\chi(x_i)\} \geq ECC\left\{\chi\left(\frac{1}{c} \sum_{i=1}^c x_i\right)\right\} \quad (67)$$

Recordem que una funció és còncava en un interval quan el valor de la funció en el punt mig d'un interval és menor o igual que la mitjana dels valors de la funció en els extrems de l'interval. Aquesta és la idea que hi ha darrera de la desigualtat (67).

En el nostre cas, on

$$c \leftrightarrow M, \quad x_i \leftrightarrow N_i, \quad \chi(x_i) \leftrightarrow F^{H.S.}(\omega, T, N_i) + \frac{N_i^2}{2} \sum_{j=1}^M \left| U_{min}(\vec{k}_{i,j}) \right| \quad (68)$$

aquest raonament porta a

$$\begin{aligned} \min_{\{N_i\}} \left(\sum_{i=1}^M F^{H.S.}(\omega, T, N_i) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M N_i^2 \sum_{j=1}^M |U_{min}(\vec{k}_{i,j})| \right) = \\ = M ECC \left\{ F^{H.S.} \left(\omega, T, \frac{N}{M} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{N}{M} \right)^2 \sum_{j=1}^M |U_{min}(\vec{k}_{i,j})| \right\} \end{aligned} \quad (69)$$

on hem utilitzat

$$\sum_{i=1}^M N_i = N \quad (70)$$

I finalment

$$\begin{aligned} F(V, T, N, \gamma) \geq k_B T \ln \left(\frac{N! (M-1)!}{(N+M-1)!} \right) + \\ + M ECC \left\{ F^{H.S.} \left(\omega, T, \frac{N}{M} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{N}{M} \right)^2 \sum_{j=1}^M |U_{min}(\vec{k}_{i,j})| \right\} \end{aligned} \quad (71)$$

5.3 Límit termodinàmic

Ara ja podem aplicar a l'expressió (71) els tres límits que hem aplicat a la secció anterior per a trobar la fita de l'energia lliure de Helmholtz en les condicions que porten a l'equació de van der Waals-Maxwell. Hem de començar pel límit termodinàmic, així que dividirem (71) per V i farem el límit terme a terme.

El terme de la banda esquerra de la desigualtat ja l'hem vist:

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{F(V, T, N, \gamma)}{V} = \tilde{f}(T, n, \gamma) \quad (72)$$

Ara hem de desenvolupar el terme logarítmic. Per mitjà de l'aproximació de Stirling

$$\ln(k!) \geq k \ln k - k \quad (73)$$

obtenim

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \ln \left(\frac{N! (M-1)!}{(N+M-1)!} \right) \geq \\ \geq \frac{1}{V} (N \ln N + (M-1) \ln (M-1) - (N+M-1) \ln (N+M-1)) \equiv \frac{\theta}{k_B T} \end{aligned} \quad (74)$$

$$\begin{aligned} \lim_{V \rightarrow \infty} \theta &= \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{k_B T}{V} (N \ln N + M \ln M - (N+M) \ln (N+M)) = \\ &= k_B T \left(n \ln N + \frac{\ln M}{(s+t)^d} - n \ln (N+M) - \frac{\ln (N+M)}{(s+t)^d} \right) = \\ &= \frac{k_B T}{V} \left(n \ln \left(\frac{N}{N+M} \right) + \frac{1}{(s+t)^d} \ln \left(\frac{M}{N+M} \right) \right) = \end{aligned}$$

$$= -k_B T \left(n \ln \left(1 + \frac{1}{(s+t)^d} \right) + \frac{\ln \left(1 + n(s+t)^d \right)}{(s+t)^d} \right) \quad (75)$$

Així doncs

$$\begin{aligned} \tilde{f}(T, n, \gamma) \geq & -k_B T \left(n \ln \left(1 + \frac{1}{(s+t)^d} \right) + \frac{\ln \left(1 + n(s+t)^d \right)}{(s+t)^d} \right) + \\ & + ECC \left\{ \frac{1}{(s+t)^d} F^{H.S.} \left(\omega, T, n(s+t)^d \right) \right\} + \\ & + ECC \left\{ \lim_{V \rightarrow \infty} \frac{n^2 (s+t)^{2d}}{2V} \sum_{j=1}^M \left| U_{min} \left(\vec{k}_{i,j} \right) \right| \right\} \end{aligned} \quad (76)$$

Ara hem de fer el límit del tercer terme de la banda de la dreta. De la mateixa manera que per l'expressió (41), farem

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \frac{(s+t)^d}{V} \sum_{i=1}^M \left| U_{min} \left(\vec{k}_{i,j} \right) \right| = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left| U_{min} \left(\vec{k}_{i,j} \right) \right| = \sum_{i=1}^{\infty} \left| U_{min} \left(\vec{k}_{i,j} \right) \right| \quad (77)$$

Així que finalment

$$\begin{aligned} \tilde{f}(T, n, \gamma) \geq & -k_B T \left(n \ln \left(1 + \frac{1}{(s+t)^d} \right) + \frac{\ln \left(1 + n(s+t)^d \right)}{(s+t)^d} \right) + \\ & + ECC \left\{ \frac{1}{(s+t)^d} F^{H.S.} \left(\omega, T, n(s+t)^d \right) + \frac{n^2 (s+t)^d}{2} \sum_{j=1}^{\infty} \left| U_{min} \left(\vec{k}_{i,j} \right) \right| \right\} \end{aligned} \quad (78)$$

5.4 Límit de feblesa del potencial

Ara toca aplicar el límit $\gamma \rightarrow 0$, que ens posa en el cas de la interacció de llarg abast però dèbil. Tots els termes de la banda de la dreta de l'expressió (78) a banda del darrer són independents de γ i el terme de la banda de l'esquerra el coneixem:

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} \tilde{f}(T, n, \gamma) = \tilde{f}(T, n, 0^+) \quad (79)$$

Només ens queda fer el límit del darrer terme de la banda de la dreta. Però resulta que ja hem fet el límit d'un terme molt semblant a aquest a l'apartat 4.3. En aquesta ocasió es fa el límit de forma idèntica a com es duu a terme a l'apartat 4.3. Les diferències entre aquest cas i l'anterior són dues. La primera és que ara estem incloent el terme $i = j$, que llavors no incloïem. Aquest terme correspon al terme $\vec{a} = \vec{0}$, un cop fet el canvi de discretització de l'espai. I en el límit $\gamma \rightarrow 0$, aquest terme no contribueix, ja que la interacció d'un punt amb si mateix és nul·la. La segona diferència prové del fet que ara estem mirant el mínim del potencial d'interacció. Però de nou, aquesta diferència desapareix quan fem el

canvi de discretització de l'espai, ja que en una regió infinitament petita de l'espai, el màxim i el mínim d'una funció en aquella regió coincideixen amb el valor de la funció en aquell punt, no té sentit definir-los. Així doncs, després de totes aquestes consideracions, fent el mateix procediment que a l'apartat 4.3, obtenim exactament el mateix resultat.

Per tant, ara tenim

$$\begin{aligned} \tilde{f}(T, n, 0^+) &\geq -k_B T \left(n \ln \left(1 + \frac{1}{(s+t)^d} \right) + \frac{\ln \left(1 + n(s+t)^d \right)}{(s+t)^d} \right) + \\ &+ ECC \left\{ \frac{1}{(s+t)^d} F^{H.S.}(\omega, T, n(s+t)^d) - \alpha n^2 \right\} \end{aligned} \quad (80)$$

5.5 Límit d'independència de les cel·les construïdes

Per últim hem de fer el límit $s \rightarrow \infty$. En fer-lo, els termes logarítmics de (80) desapareixen i acabem tenint

$$\tilde{f}(T, n, 0^+) \geq ECC \left\{ \tilde{f}^{H.S.}(\omega, T, n) - \alpha n^2 \right\} \quad (81)$$

6 Equació d'estat de van der Waals-Maxwell

En les dues seccions anteriors hem dut a terme uns càlculs que ens han dut a dues expressions, (50) i (81). Aquestes dues expressions són les fites superior i inferior de la densitat d'energia lliure de Helmholtz per al sistema que hem considerat. Resulta que ambdues fites coincideixen, i això significa que

$$\tilde{f}(T, n, 0^+) = ECC \left\{ \tilde{f}^{H.S.}(\omega, T, n) - \alpha n^2 \right\} \quad (82)$$

És a dir, hem aconseguit determinar la densitat d'energia lliure de Helmholtz d'un sistema del qual no en coneixem la funció de partició. Això ens permet ara deduir l'equació d'estat d'aquest sistema, que esperem que sigui l'equació d'estat de van der Waals-Maxwell.

6.1 Equació d'estat de van der Waals

Per trobar l'equació d'estat, doncs, avaluem la pressió:

$$P(n, T) = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{\partial \left(\frac{\tilde{f}}{n} \right)}{\partial \left(\frac{1}{n} \right)} \right)_T \quad (83)$$

on $f = \tilde{f}v = \tilde{f}/n$.

$$\partial_{\frac{1}{n}} = \frac{\partial n}{\partial \left(\frac{1}{n} \right)} \partial_n = \frac{1}{\frac{\partial \left(\frac{1}{n} \right)}{\partial n}} \partial_n = -n^2 \partial_n \quad (84)$$

$$P(n, T) = n^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\tilde{f}}{n} \right)}{\partial n} \right)_T = n \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial n} \right)_T - \tilde{f} \quad (85)$$

Abans d'avaluar aquesta expressió introduïnt-hi la densitat d'energia lliure de Helmholtz trobada, és convenient fer-ne una interpretació geomètrica que ens servirà per deduir al final la construcció de Maxwell. Considerem la corba $\tilde{f}_T(n)$ a T fixada i anomenem $\Omega_T(n)$ al punt de tall amb l'eix d'ordenades de la recta tangent a $\tilde{f}_T(n)$ en un cert punt n . L'equació d'aquesta recta tangent és, doncs

$$\tilde{f}_T(n) = \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial n} \right)_T n + \Omega_T(n) \quad (86)$$

amb la qual cosa

$$\Omega_T(n) = \tilde{f} - n \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial n} \right)_T = -P(n, T) \quad (87)$$

Un cop fet aquest parèntesi, podem reprendre el càlcul de la pressió. En la regió de temperatures i densitats on $\tilde{f}^{H.S.}(\omega, T, n) - \alpha n^2$ és còncaua

$$\tilde{f}(T, n, 0^+) = \tilde{f}^{H.S.}(\omega, T, n) - \alpha n^2 \quad (88)$$

I per tant, en aquesta regió, la pressió del gas de van der Waals és

$$\begin{aligned} P(n, T, 0^+) &\equiv \lim_{\gamma \rightarrow 0} P(n, T) = n \left(\frac{\partial \tilde{f}(n, T, 0^+)}{\partial n} \right)_T - \tilde{f}(n, T, 0^+) = \\ &= n \left(\frac{\partial \tilde{f}^{H.S.}(n, T)}{\partial n} \right)_T - n \frac{\partial (\alpha n^2)}{\partial n} - \tilde{f}^{H.S.}(n, T) + \alpha n^2 \equiv P^{H.S.}(T, n) - \alpha n^2 \end{aligned} \quad (89)$$

El terme $P^{H.S.}$ fa referència a la pressió d'un gas format per partícules del tipus esferes dures. Aquesta pressió la podem calcular, ja que en aquest cas el gas és de tipus ideal si considerem que el volum del sistema és el volum extern a les partícules. Si el volum de cada partícula és b , llavors simplement

$$P^{H.S.}(n, T) = \frac{k_B T}{\frac{1}{n} - b} \quad (90)$$

que és l'equació d'estat d'un gas ideal canviant el volum total pel volum accessible $V \rightarrow V - bN$.

Així doncs la pressió del gas de van der Waals és

$$P(n, T, 0^+) = \frac{k_B T}{\frac{1}{n} - b} - \alpha n^2 \quad (91)$$

que és la coneguda equació d'estat de van der Waals de l'equació (1)

$$\left(P + \frac{\alpha}{v^2} \right) (v - b) = k_B T; \quad \alpha \equiv a \quad (92)$$

Aquesta equació d'estat, però, no és vàlida per a qualsevol règim de les variables. L'hem deduït en la regió de concavitat de $\tilde{f}^{H.S.}(\omega, T, n) - \alpha n^2$. Això ens defineix una temperatura crítica, T_c , tal que per $T > T_c$, $\tilde{f}^{H.S.}(\omega, T, n) - \alpha n^2$ és còncaua i per tant la pressió ve donada per l'equació de van der Waals. De la mateixa manera ens defineix una regió en la densitat, $[n_g, n_l]$, fora de la qual l'equació d'estat de van der Waals és vàlida gràcies al fet que fora d'aquesta regió $\tilde{f}^{H.S.}(\omega, T, n) - \alpha n^2$ és còncaua.

6.2 Construcció de Maxwell

Ara hem de veure quina és l'equació d'estat que sorgeix de la densitat d'energia lliure de Helmholtz trobada en el règim $T < T_c$ i $n \in [n_g, n_l]$. Veurem que se'n dedueix la construcció de Maxwell i la presència d'una transició de fase de gas a líquid, és a dir, una condensació.

En la regió que estem considerant $\tilde{f}^{H.S.}(\omega, T, n) - \alpha n^2$ és convexa i, per tant, $\tilde{f}(T, n, 0^+)$ és el segment que uneix els punts on comença la regió convexa. Així doncs, el punt de tall $\Omega_T(n)$ és constant en tota aquesta regió, cosa que significa que la pressió és la mateixa $\forall n \in [n_g, n_l]$ si fixem la temperatura a un valor $T < T_c$. Si, a més, veiem que el potencial químic

$$\mu(n, T) = \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial n} \right)_T \quad (93)$$

és el pendent de $\tilde{f}_T(n)$ i, per tant, també és constant en aquesta regió, concloem que en aquesta regió es dona una transició de fase que ens porta d'una fase (gasosa) de densitat n_g a una de densitat superior (líquida), n_l , a pressió i temperatura constants. És a dir, que en general, la regió mencionada és una zona de coexistència de fases.

Ens queda veure que la pressió constant de la qual parlem, P_{trans} , és precisament aquella definida per la construcció de Maxwell. Per això cal que, per $T < T_c$, es compleixi

$$\int_{v_l}^{v_g} (P^*(v, T) - P_{trans}(T)) dv = \int_{n_g}^{n_l} (P^*(n, T) - P_{trans}(T)) d\left(\frac{1}{n}\right) = 0 \quad (94)$$

on

$$P^*(n, T) = (n\partial_n - 1) \left(\tilde{f}^{H.S.}(n, T) - \alpha n^2 \right) \equiv (n\partial_n - 1) h(n, T) \quad (95)$$

és la pressió del gas de van der Waals per a $T > T_c$, quan $\tilde{f}$ és còncava respecte n . Llavors

$$\begin{aligned} \partial_n &= \frac{\partial \left(\frac{1}{n} \right)}{\partial n} \partial_{\frac{1}{n}} = -\frac{1}{n^2} \partial_{\frac{1}{n}} \\ \int_{n_g}^{n_l} (P^*(n, T) - P_{trans}(T)) d\left(\frac{1}{n}\right) &= \\ &= -\int_{n_g}^{n_l} \frac{1}{n} \partial_{\frac{1}{n}} h(n, T) d\left(\frac{1}{n}\right) - \int_{n_g}^{n_l} h(n, T) d\left(\frac{1}{n}\right) - \int_{n_g}^{n_l} P_{trans} d\left(\frac{1}{n}\right) \end{aligned} \quad (97)$$

La primera de les integrals la podem fer pel mètode d'integració per parts. Si considerem

$$\int u dv = uv - \int v du \quad (98)$$

llavors hem de prendre

$$u \equiv \frac{1}{n} \implies du = d\left(\frac{1}{n}\right), \quad dv \equiv \partial_{\frac{1}{n}} h(n, T) \implies v = h(n, T) \quad (99)$$

Substituint-ho obtenim

$$\int_{n_g}^{n_l} (P^*(n, T) - P_{trans}(T)) d\left(\frac{1}{n}\right) =$$

$$\begin{aligned}
&= - \left[\frac{h(n, T)}{n} \right]_{n_g}^{n_l} + \int_{n_g}^{n_l} h(n) d \left(\frac{1}{n} \right) - \int_{n_g}^{n_l} h(n) d \left(\frac{1}{n} \right) - \left[\frac{P_{trans}(T)}{n} \right]_{n_g}^{n_l} = \\
&= - \left[\frac{\tilde{f}^{H.S.}(n, T) - \alpha n^2 + P_{trans}(T)}{n} \right]_{n_g}^{n_l} = \left[\partial_n \left(\tilde{f}^{H.S.}(n, T) - \alpha n^2 \right) \right]_{n_g}^{n_l} = \\
&= \mu(n_l) - \mu(n_g) = 0
\end{aligned} \tag{100}$$

de manera que ja hem trobat el que preteníem.

Per fer l'avantpenúltima igualtat hem de tenir en compte que

$$P^*(n_g, T) = P^*(n_l, T) = P_{trans}(T) \tag{101}$$

ja que en aquests dos punts, $h(n, T)$ i el segment tangent coincideixen. Llavors, sabent

$$\partial_n h(n, T) = \frac{P^*(n, T) + h(n, T)}{n} \tag{102}$$

podem verificar

$$\begin{aligned}
[\partial_n h(n, T)]_{n_g}^{n_l} &= \frac{P^*(n_l, T) + h(n_l, T)}{n_l} - \frac{P^*(n_g, T) + h(n_g, T)}{n_g} = \\
&= \left[\frac{\tilde{f}^{H.S.}(n, T) - \alpha n^2 + P_{trans}(T)}{n} \right]_{n_g}^{n_l}
\end{aligned} \tag{103}$$

Referències

- [1] BALESCU, Radu; *Equilibrium and nonequilibrium statistical mechanics*; John Wiley and Sons, 1975
- [2] LEBOWITZ, Joel Loius, FRISCH, Harry Lloyd; *The equilibrium theory of classical fluids*; W.A. Benjamin, 1964
- [3] THOMPSON, Colin J.; *Classical equilibrium statistical mechanics*; Clarendon Press, 1988
- [4] LEBOWITZ, Joel Louis, PENROSE, Oliver; *Rigorous treatment of the van der Waals-Maxwell theory of the liquid-vapor transition*; Journal of mathematical physics, 7, 98, 1966
- [5] KAC, Mark, UHLENBECK, George Eugene, HEMMER, Per Christian; *On the van der Waals theory of the vapour-liquid equilibrium. I - Discussion of a one-dimensional model*; Journal of mathematical physics, 4, 216, 1963