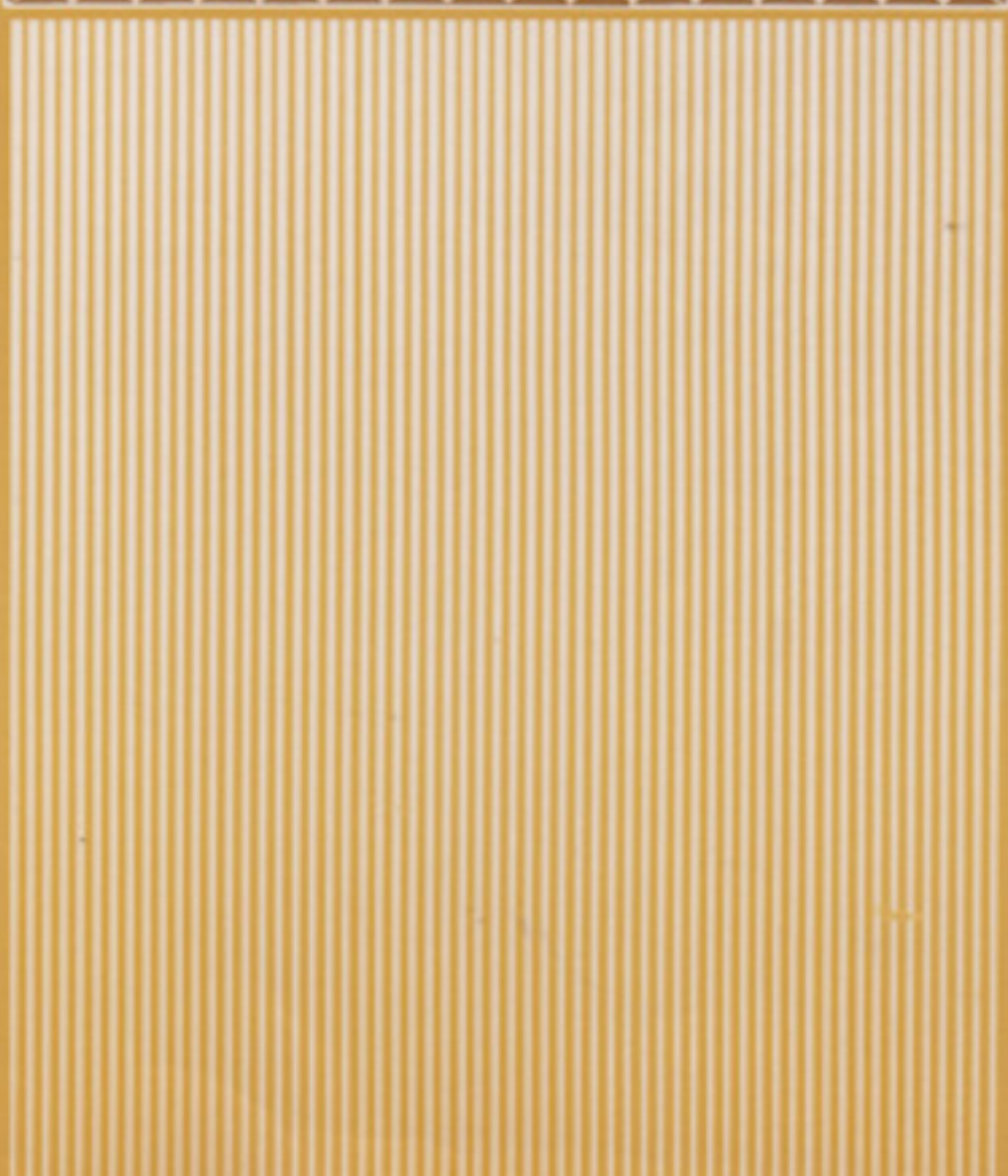




**Manual
de Física Estadística**

**Salvador Mafé
Juan de la Rubia**



MANUAL DE FÍSICA ESTADÍSTICA

Educació. Materials 25

Salvador Mafé
Juan de la Rubia

MANUAL DE FÍSICA ESTADÍSTICA

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
1998

Col·lecció: Educació. Materials
Director de la col·lecció: Guillermo Quintás Alonso

La realització d'aquest llibre ha rebut un ajut del Servei de Formació Permanent de la Universitat de València per a l'elaboració de materials didàctics.



Aquesta publicació no pot ser reproduïda, ni totalment ni parcialment, ni enregistrada en, o transmesa per, un sistema de recuperació d'informació, en cap forma ni per cap mitjà, sia fotomecànic, fotoquímic, electrònic, per fotocòpia o per qualsevol altre, sense el permís previ de l'editorial.

© Els autors, 1998
© D'aquesta edició: Universitat de València, 1998

Disseny original de la coberta: Clemente Miranda Mora
Fotocomposició i maquetació: Servei de Publicacions
Universitat de València

ISBN: 978-84-370-9417-5
Dipòsit legal: V-3056-1998

Impressió: Tipografia Artística PUERTES, S.L.
Calixto III, 21
46008 - València

A la memoria del professor Vicente Gandía (1922-1997)

Índex

PRESENTACIÓ

CAPÍTOL 1. Descripció estadística dels sistemes macroscòpics

1. Introducció
 - 1.1 Objectiu i mètodes
 - 1.2 Un problema que planteja algunes preguntes
 - 1.3 Enumeració d'estats quàntics
2. Combinatòria. Aproximació de Stirling
3. Probabilitat. Distribucions binòmia, de Gauss i de Poisson
 - 3.1 Probabilitat
 - 3.2 Distribució binòmia
 - 3.3 Distribució de Gauss
 - 3.4 Distribució de Poisson
4. Sistemes de N espins
5. Espai fàsic. Sistemes de molts graus de llibertat
 - 5.1 Espai fàsic
 - 5.2 Sistemes de molts graus de llibertat
6. Descripció microscòpica i macroscòpica. Fluctuacions
7. Límit termodinàmic

8. Passat/Present

CAPÍTOL 2. Entropia i temperatura. Col·lectiu microcanònic

1. Introducció
2. Col·lectius. Col·lectiu microcanònic. Postulat fonamental
3. Interacció tèrmica: entropia i temperatura
4. Comportament de $P(E)$ al voltant de $E = E$
5. Interacció general
6. Sobre el significat estadístic de l'entropia
 - 6.1 L'entropia no depèn de la precisió ΔE amb què es defineix l'energia del sistema aïllat
 - 6.2 Comportament límit de l'entropia
 - 6.3 Entropia i «reversibilitat»
 - 6.4 Termodinàmica vs. Física Estadística

CAPÍTOL 3. Factor de Boltzmann: col·lectiu canònic

1. Introducció
2. Factor de Boltzmann. Funció de partició. Col·lectiu canònic
3. Càlcul de valors mitjans i fluctuacions
4. Connexió amb la Termodinàmica: entropia i energia lliure de Helmholtz
5. Propietats de la funció de partició
 - 5.1 Dependència de Z amb T
 - 5.2 Escala d'energies
 - 5.3 Factorització de la funció de partició
6. Interpretació estadística de la calor i el treball*
7. Gas ideal monoatòmic
8. Teorema d'equipartició
9. Validesa del límit clàssic

CAPÍTOL 4. Factor de Gibbs: col·lectiu gran canònic

1. Introducció
2. Potencial químic
3. Factor de Gibbs. Gran funció de partició. Col·lectiu gran canònic
4. Càlcul de valors mitjans. Connexió amb la Termodinàmica. Fluctuacions
 - 4.1 Càlcul de valors mitjans
 - 4.2 Connexió amb la Termodinàmica III
 - 4.3 Fluctuacions
5. Exemples: gas ideal i problemes d'ocupació zero/un
 - 5.1 Gas ideal
 - 5.2 Problemes d'ocupació zero/un
6. Paramagnetisme: descripció microcanònica, canònica i gran canònica*
 - 6.1 Col·lectiu microcanònic
 - 6.2 Col·lectiu canònic
 - 6.3 Col·lectiu gran canònic

CAPÍTOL 5. Gasos ideals. Estudi quàntic i clàssic

1. Introducció
2. Estadístiques de Fermi-Dirac i Bose-Einstein. Límit clàssic: estadística de Maxwell-Boltzmann
 - 2.1 Funció de distribució de Fermi-Dirac
 - 2.2 Funció de distribució de Bose-Einstein
 - 2.3 Límit clàssic: funció de distribució de Maxwell-Boltzmann
3. Potencial químic i estadístiques quàntiques
 - 3.1 Gas ideal de boltzons
 - 3.2 Gas ideal de fermions
 - 3.3 Gas ideal de bosons
 - 3.4 Gas de fotons
4. Distribució de velocitats de Maxwell-Boltzmann
5. Aplicacions de la distribució de Maxwell-Boltzmann: xocs, efusió i interpretació cinètica de la pressió
 - 5.1 Nombre de xocs contra les parets d'un recinte

- 5.2 Efusió
- 5.3 Interpretació cinètica de la pressió
- 6. Gasos poliatòmics ideals: estudi dels graus interns de llibertat
 - 6.1 Grau de llibertat de translació
 - 6.2 Grau de llibertat de rotació
 - 6.3 Grau de llibertat de vibració
 - 6.4 Grau de llibertat electrònic
 - 6.5 Contribució del graus interns de llibertat a la capacitat calorífica molar
- 7. Gas quàntic dèbilment degenerat*
- 8. Apèndix: estats quàntics d'una partícula lliure en una capsa*

CAPÍTOL 6. Gasos de fermions i bosons degenerats

- 1. Gas de fermions degenerats. Propietats generals
- 2. Gas d'electrons de conducció en un metall
 - 2.1 Capacitat calorífica molar
 - 2.2 Emissió termoiònica (efecte Richardson)
- 3. Estrelles nanes blanques. Matèria nuclear*
 - 3.1 Generalitats
 - 3.2 Energia de les estrelles nanes blanques i la seua estabilitat. Massa crítica
 - 3.3 Matèria nuclear
- 4. Gas de bosons degenerats. Propietats generals
 - 4.1 Influència de la distribució de BE sobre la població de l'estat fonamental
 - 4.2 Estudi general del gas de BE. Temperatura crítica de BE
 - 4.3 Propietats termodinàmiques del gas de BE
- 5. El ^4He líquid com a gas de BE. Superfluïdesa*
 - 5.1 El ^4He líquid
 - 5.2 Superfluïdesa
- 6. Gas de fotons
- 7. Model ondulatori de la radiació: llei de Planck*

8. Lleis de Wien i Stefan-Boltzmann*

CAPÍTOL 7. Sistemes de partícules interactives

1. Introducció
2. Gasos reals: funció de partició configuracional i potencials d'interacció
3. Segon coeficient del virial i desenvolupament en la densitat
4. Mètodes de camp mitjà
 - 4.1 Equació de Van der Waals
 - 4.2 Ferromagnetisme
5. Models de xarxes: model d'Ising i aproximació de Bragg-Williams*
6. Fluids densos: funció de distribució radial*

CAPÍTOL 8. Teoria cinètica elemental dels fenòmens de transport

1. Introducció
2. Freqüència de col·lisió i recorregut lliure mitjà
3. Coeficients de transport
 - 3.1 Generalitats
 - 3.2 Conductivitat tèrmica
 - 3.3 Viscositat
 - 3.4 Difusivitat
 - 3.5 Conductivitat elèctrica
4. Fluxos cinètics mitjançant la funció de distribució de velocitats
 - 4.1 Funció de distribució i valors mitjans
 - 4.2 Fluxos cinètics
5. Equació de Boltzmann en l'aproximació del temps de relaxació. Equació BGK
 - 5.1 Equació d'evolució en absència de col·lisions
 - 5.2 Terme de col·lisions. Equació BGK

6. Aplicació de l'equació BGK al càlcul del tensor de tensions. Flux de Couette*
7. Obtenció del coeficient de conductivitat tèrmica mitjançant l'equació BGK*

BIBLIOGRAFIA

PRESENTACIÓ

L'objectiu d'aquest text és servir de suport a l'estudiant que segueix un curs bàsic de Física Estadística, per bé que esperem que pugui servir també per a professors, especialment per a aquells que es plantegen quins continguts escollir per a aquest curs. Es tracta, doncs, d'un «Manual de Física Estadística» amb un plantejament i contingut que creiem adequat als fins docents que es persegueixen i que ha sorgit en connexió directa amb la valoració de la nostra docència.

El material seleccionat està enfocat (junt amb la col·lecció de problemes inclosa) a la matèria «Física Estadística», que és una troncal de segon cicle en els plans d'estudis a hores d'ara vigents per a la Llicenciatura en Física. L'elecció dels continguts ve en part marcada pels descriptors oficials de la matèria (col·lectius i gasos ideals clàssic i quanties, essencialment) i el marc temporal previst per al seu desenvolupament (sis crèdits).

Els continguts exposats han estat seleccionats a partir d'una sèrie de textos bàsics [1-5] que s'inclouen al final d'aquest pròleg, si bé hem fet servir tractaments més especialitzats [6-10] en determinats temes concrets. El nivell a què es desenvolupen els temes és introductori, ja que encara que la matèria es situa en el segon cicle de la llicenciatura i l'estudiant estiga ja familiaritzat amb la Termodinàmica, Mecànica i Física Quàntica, és la primera vegada que troba els conceptes bàsics de la Física Estadística en els seus estudis. És molt probable que s'ofereixi a l'estudiant la possibilitat de seguir desenvolupaments o aplicacions de la Física Estadística de major complexitat en altres matèries optatives.

El desenvolupament dels temes inclosos en aquest manual segueix una sèrie de pautes clàssiques. El capítol 1 està dedicat a la descripció estadística dels sistemes

macroscòpics, i pretén anar un poc més enllà del típic tema preliminar en el qual s'exposen una sèrie de tècniques matemàtiques que s'aniran fent servir durant el curs. Hem disseminat ací i allà al llarg del capítol idees i procediments bàsics en Física Estadística: estat i enumeració d'estats, sistemes d'espins i lleis de grans nombres, descripció microscòpica vs. descripció macroscòpica, etc., com també hem esbossat una breu introducció històrica al final del capítol. D'aquesta manera perdem potser una mica de rigor en la presentació inicial dels conceptes, però aconseguim anar familiaritzant l'estudiant amb algunes de les idees que trobarà desenvolupades al llarg del curs, alhora que evitem una arrancada excessivament matemàtica del curs que sembla decebre sovint un nombre significatiu de persones. Els capítols 2, 3 i 4 presenten els col·lectius microcanònic, canònic i gran canònic en aquest ordre. El caràcter d'iniciació a la Física Estadística del curs i les exigències temporals de la programació ens han dut a fer més èmfasi en els raonaments intuïtius, exemples i aplicacions pràctiques que en el rigor i la fonamentació dels temes, si bé les mateixes inclinacions naturals dels autors deuen haver contribuït també a aquesta qüestió. Els capítols 5 i 6 desenvolupen les estadístiques quàntiques (gasos ideals de fermions i bosons), tenint en compte que un determinat nombre d'idees quàntiques foren ja prèviament emprades en la construcció dels col·lectius. S'ha tractat d'insistir ací en el concepte de potencial químic a l'hora d'explicar el diferent comportament de les dues estadístiques quàntiques. El capítol 7 constitueix una introducció als sistemes de partícules interactives. Com que es tracta d'un curs introductori, hem considerat detalladament només teories basades en el concepte de camp mitjà, encara que també s'hi exposen a un nivell elemental el model d'Ising i el mètode de les funcions de distribució radial aplicat a fluids densos. Finalment, el capítol 8 presenta una teoria cinètica dels fenòmens de transport, com també l'equació

de Boltzmann en l'aproximació del temps de relaxació. Els continguts dels dos darrers capítols no s'esmenten en el descriptor oficial de la matèria, però pensem que s'haurien d'incloure al final del curs no sols per la seua importància en els desenvolupaments moderns de la Física Estadística (transicions de fase, fenòmens de transport, etc.), sinó també perquè són susceptibles de ser ampliatos en cursos posteriors de major nivell i especialització. Una ullada a l'índex del manual ens pot donar més informació sobre l'elecció i presentació dels temes.

Els continguts anteriors no es poden desenvolupar completament a nivell teòric i pràctic en només un curs quadrimestral de sis crèdits. Si no es fa excessiu èmfasi en el capítol 1, una part important dels capítols 2-6 es poden presentar amb cert detall. Alternativament, amb omissions importants en els capítols 2-6 es podrien esbossar un petit nombre dels temes inicials dels capítols 7 (mètode de camp mitjà) i 8 (la teoria cinètica elemental dels fenòmens de transport basada en el concepte de recorregut lliure mitjà). Els asteriscs indiquen aquelles parts dels continguts que podrien ser omeses. Dos cursos quadrimestrals de sis crèdits cadascun haurien de ser més que suficient per a una exposició completa i detallada de tot el material inclòs en el Manual. Cal tindre en compte en qualsevol cas, que el curs teòric es completa amb un butlletí de qüestions i problemes d'aplicació de la teoria exposada, que s'inclou al final de tots els temes. Es presenten dos tipus de problemes:

tipus A: problemes amb solució (i ajudes, quan siguin necessàries) que normalment no són resolts en les classes de problemes però que es poden discutir quan presenten alguna complicació, i

tipus B: problemes que haurien de ser resolts en classe.

No hi hem inclòs programes d'ordinador perquè els algoritmes numèrics són especialment interessants precisament en aquelles parts del curs no incloses de forma explícita en els descriptors de la matèria (model d'Ising, fluids densos, etc.), per la qual cosa serien en principi de limitada utilitat ací; no obstant, si es desitja tractar aquestes parts en profunditat, serà necessari acudir a alguns textos complementaris en cerca d'algoritmes numèrics [1, 6, 11-12].

L'esforç associat a la preparació i redacció de tot text només es veu recompensat si aquest resulta finalment útil per a les persones a les quals va dirigit. En aqueix context, els autors agrairien rebre (preferentment en les seues adreces de correu electrònic: smafe@uv.es i jrubia@uv.es) qualsevol crítica o suggeriment encaminat a millorar-lo. Com agraeixen també els comentaris rebuts de José A. Manzanares, Jesús Navarro i Julio Pellicer durant la fase de redacció del manual, l'excel·lent tasca d'edició del text duta a terme per José A. Manzanares, Patricio Ramírez, M^a Amparo Gilabert i Juan Carlos Serrano, així com l'entusiasta i competent traducció al valencià realitzada per Francesc Molina. La realització d'aquest manual s'ha vist facilitada també per la concessió d'una subvenció per part del Servei de Formació Permanent de la Universitat de València dins la 4a Convocatòria d'Ajuts per a Activitats de Renovació Pedagògica així com per la bona disposició del professor Guillermo Quintás, director de la col·lecció «Educació. Materials».

TEXTOS BÁSICOS

1. D. S. BETTS and R. E. TURNER (1992): *Introductory Statistical Mechanics*, Addison-Wesley.
2. J. DE LA RUBIA y J. J. BREY (1978): *Introducción a la Mecánica Estadística*, Ed. del Castillo.
3. C. KITTEL and H. KROEMER (1980): *Thermal Physics*, Freeman.
4. F. REIF (1968): *Fundamentos de Física Estadística y Térmica*, Ed. del Castillo.
5. G. V. ROSSER (1982): *An Introduction to Statistical Physics*, Ellis Horwood.
6. D. CHANDLER (1987): *Modern Statistical Mechanics*, Oxford Univ. Press.
7. E. S. R. GOPAL (1972): *Statistical Mechanics and Properties of Matter*, Ellis Horwood.
8. W. GREINER, L. NEISE and H. STÖCKER (1995): *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Springer-Verlag.
9. D. A. MCQUARRIE (1976): *Statistical Mechanics*, Harper and Row.
10. R. K. PATHRIA (1972): *Statistical Mechanics*, Pergamon.
11. K. BINDER and D. W. HEERMANN (1992): *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer-Verlag.
12. D. W. HEERMANN (1990): *Computer Simulation Methods*, Springer-Verlag.

Capítol 1

Descripció estadística dels sistemes macroscòpics

1. Descripció estadística dels sistemes macroscòpics

1. Introducció

1.1 Objectiu i mètodes

L'objectiu de la Física Estadística, i en particular d'aquest curs, és *deduir i interpretar les propietats macroscòpiques de sistemes formats per moltes individualitats (àtoms, molècules, etc.) a partir d'una descripció microscòpica d'aquests*. Les bases sobre les quals s'assenta la Física Estadística involucren principis i resultats de l'Estadística Matemàtica, la Mecànica Clàssica i Quàntica i la Termodinàmica bàsicament, si bé és necessària la introducció d'un nombre addicional de postulats propis. Les aplicacions de la Física Estadística van des de la Matemàtica Aplicada fins a l'Enginyeria, i són d'especial interès en Biologia, Química i Física, com també en els camps científics entre aquestes ciències (Bioquímica, Biofísica, Química-Física i Electroquímica), si bé en aquest curs remarcarem principalment les aplicacions físiques.

Com que els conceptes i tècniques necessaris per a l'anàlisi d'un sistema constituït per un gran nombre d'individualitats (que anomenarem genèricament «partícules») estan basats en raonaments mecànics i estadístics, la part de la Física a què fa referència aquesta matèria es denomina també *Mecànica Estadística*. Si es suposa que les partícules que constitueixen el sistema presenten un comportament regit només per les lleis de la Mecànica, podria semblar que el problema de la Física Estadística consisteix en la resolució de les equacions de moviment per al conjunt de partícules. Aquesta resolució no és possible tècnicament¹ en sistemes constituïts per un nombre de partícules de l'ordre del d'Avogadro, $N_A \sim 10^{24}$. A més a més, l'experiència indica que l'estat macroscòpic d'un sistema es caracteritza per un petit nombre de variables termodinàmiques (pressió, volum, temperatura, etc.) en comparació amb el gran nombre de variables mecàniques requerides per a descriure l'estat dinàmic de N partícules ($3N$ coordenades generalitzades i les $3N$ components dels moments generalitzats, p. ex.). En passar de l'escala

microscòpica (distàncies de l'ordre d'l nm) a la macroscòpica (distàncies de l'ordre d'l μm , p. ex.) es produeix una *dràstica selecció de la informació* continguda en la descripció microscòpica [Callen, cap. 1]. A l'esmentada selecció s'arriba, tal com hem assenyalat, aplicant tècniques de l'Estadística Matemàtica junt amb principis o postulats addicionals no gens trivials.

Encara més, suposant de nou que el problema d'analitzar el comportament dels sistemes de N partícules és purament matemàtic una vegada que es coneixen amb detall (p. ex. per Mecànica Quàntica) les lleis que regeixen el comportament individual de cadascuna de les N partícules, la realitat és que interaccions entre partícules relativament simples sovint porten a comportaments col·lectius difícils d'interpretar. Aquest és el cas de les transicions de fase i punts crítics, l'ordenació, diferenciació i creixement en sistemes biològics, les fluctuacions i fenòmens de no equilibri, etc.

No obstant, és cert que molts problemes físics com el comportament dels sòlids i líquids, la radiació electromagnètica, etc. es simplifiquen notablement quan són abordats per mètodes estadístics, de manera que si bé els sistemes de moltes partícules presenten una gran complexitat si el que es pretén és una descripció microscòpica detallada d'aquests, la descripció macroscòpica basada en mitjanes estadístiques és relativament senzilla. Aquesta descripció involucra magnituds com el volum i l'energia, com també d'altres sense anàleg microscòpic com la temperatura. Per a aquestes darreres magnituds, es fa necessari connectar els resultats de la Física Estadística amb els de la Termodinàmica. Aquesta connexió no implica cap subordinació, ja que la Física Estadística permet obtindre valors numèrics per a les diferents magnituds a partir de models microscòpics, mentre que la Termodinàmica, que no introdueix hipòtesis sobre l'estructura de la matèria,

proporciona només relacions formals (això sí, de gran importància conceptual i de validesa general) entre les dites magnituds.

1.2 Un problema que planteja algunes preguntes

Un problema que apareix sovint en Física Estadística és el següent. Disposem d'un conjunt de dades experimentals corresponents a un cert sistema físic i pretenem descriure el comportament microscòpic del sistema de partícules que formen el dit sistema físic a partir d'una hamiltoniana del tipus:

$$H = E_c + U \quad (1)$$

on E_c i U son les energies cinètica i potencial del sistema de partícules. A partir de l' eq. (1), és possible (almenys formalment) escriure l'equació de Schrödinger per al sistema i resoldre-la per trobar els estats quàntics del sistema. Ara bé, ¿com podem descriure totes les dades experimentals anteriors a partir de la solució anterior? Dit altrament, *¿com és possible, donat un model de hamiltoniana microscòpic, predir el comportament macroscòpic d'un sistema?* En principi, sabem que la solució de l'equació de Schrödinger proporciona els estats possibles del sistema, però la determinació de l'estat microscòpic real d'aquest requeriria típicament un nombre de mesures de l'ordre del nombre d'àtoms present, $N_A \sim 10^{24}$. En la pràctica, però, l'estat macroscòpic del sistema es determina mitjançant un nombre limitat de magnituds: la pressió, el volum i la temperatura, p. ex. Dit d'una altra manera: sabem quins són els estats microscòpics possibles del sistema, però la informació macroscòpica de què disposem és moltíssim més limitada. *¿Com podem relacionar l'ingent nombre d'estats microscòpics accessibles (compatibles amb les condicions*

imposades al sistema) amb el seu estat macroscòpic particular?

La resposta a la pregunta anterior segueix un procediment d'*inferència estadística*: es considera un conjunt mental format per un gran nombre N de sistemes idèntics en el mateix estat macroscòpic però en estats microscòpics diferents. Després, es considera una *distribució de probabilitat* per als estats microscòpics anteriors a partir de les característiques físiques del sistema estudiat. Conegudes les probabilitats respectives dels estats microscòpics, és possible efectuar *mitjanes estadístiques* sobre ells per passar de magnituds microscòpiques a magnituds macroscòpiques. Desenvoluparem profusament aquestes idees al llarg dels pròxims temes.

Els sistemes als quals aplicarem els raonaments anteriors es caracteritzaran per tindrà els paràmetres macroscòpics que els defineixen independents del temps i de la posició espacial dins de la mostra que constitueix el sistema. (Aquesta darrera condició, que exclou la possibilitat de fluxos estacionaris de matèria, energia, etc., serà omesa en el capítol 8 en el qual efectuarem una introducció als fenòmens de transport.) La independència espacial i temporal dels paràmetres macroscòpics és característica d'un sistema en *equilibri termodinàmic*. A més, ens ocuparem preferentment dels sistemes de partícules no interactives, si bé tractarem en el capítol 7 alguns problemes en els quals la interacció entre les partícules constituents del sistema no es pot ignorar.

1.3 Enumeració d'estats quàntics

El punt de partida per al desenvolupament de la Física Estadística és el concepte d'*estat quàntic estacionari* d'una partícula o sistema de partícules [Kittel i Kroemer, cap. 1; Benedek i Villars, cap. 4]. Per a un sistema en un estat

estacionari, totes les magnituds observables com ara l'energia o el nombre de partícules no canvien amb el temps.

Cada estat quàntic té una energia definida. Estats amb energia idèntica pertanyen al mateix *nivell d'energia*, i la *multiplicitat* o *degeneració* d'un nivell d'energia és el nombre d'estats quàntics distints amb la mateixa energia. El nombre d'estats quàntics és la magnitud important en Física Estadística, no el nombre de nivells d'energia. Sovint, tractarem sumes sobre tots els estats quàntics d'un sistema i , per efectuar aquestes sumes, dos estats distints amb la mateixa energia han de comptar-se sempre com a dos estats, no com un nivell.

L'energia d'un sistema és l'energia total (cinètica + potencial) de totes les partícules tenint en compte la interacció entre partícules si n'hi haguera. Un estat quàntic del sistema de partícules és un estat de totes les partícules. Si les partícules són no interactives, podem reduir un problema de N partícules a un problema d'1 partícula, i l'estat del sistema de N partícules es pot obtindre directament dels estats individuals de cada partícula. Els estats quàntics d'un sistema constituït per una sola partícula s'anomenen *orbitals*. Com a exemple, la fig. 1 representa els nivells d'energia més baixos per a una partícula lliure de massa m confinada en una capsa cúbica de costat L . Es mostra també el nombre d'estats quàntics (la degeneració o multiplicitat) corresponents al mateix nivell d'energia. L'energia de la partícula es pot escriure com

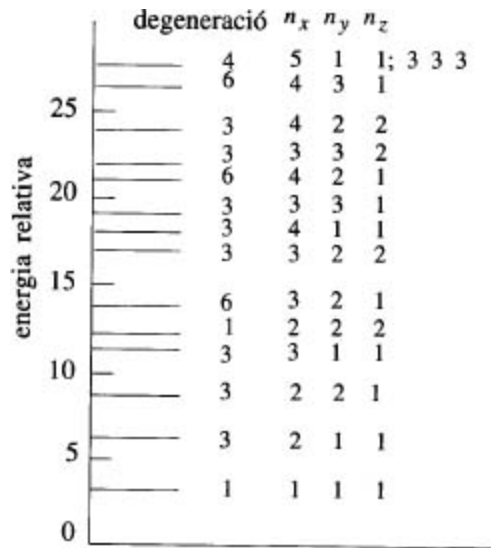


Figura 1

$$\epsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2)$$

on n_x , n_y , n_z són els tres nombres quàntics (tres enters positius) que caracteritzen cada estat de partícula (orbital). En general, per descriure les propietats estadístiques d'un sistema de N partícules, necessitem conèixer el conjunt de valors de l'energia $E_S(N)$, on $E_S(N)$ és l'energia de l'estat s del sistema de N partícules. En els capítols següents considerarem amb preferència les propietats d'aquells sistemes per als quals $E_S(N)$ es pot calcular exactament.

Altres exemples [Benedek i Villars, cap. 4] per a $E_S(N)$ apareixen en les figs. 2-4, on hem omès l'efecte de la degeneració. Així, la fig. 2 mostra els nivells d'energia del e^- en un àtom de H, $E_n(1)$. Els estats lligats, corresponents a energies negatives, estan quantitzats. Per a $E_n(1) > 0$, el e^- no està lligat, i l'espectre d'energies és continu.

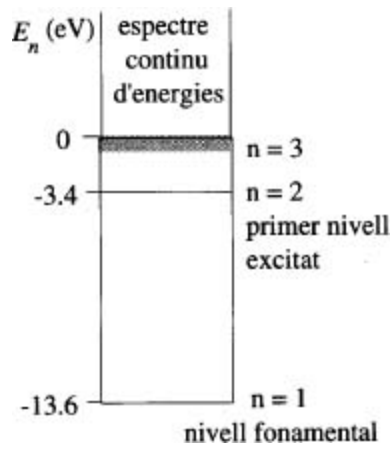


Figura 2

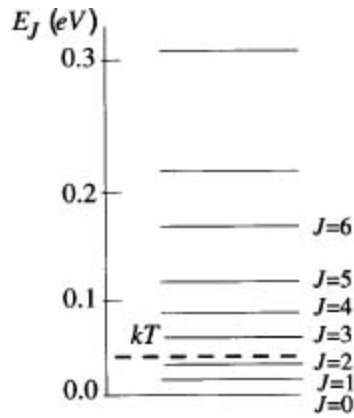


Figura 3

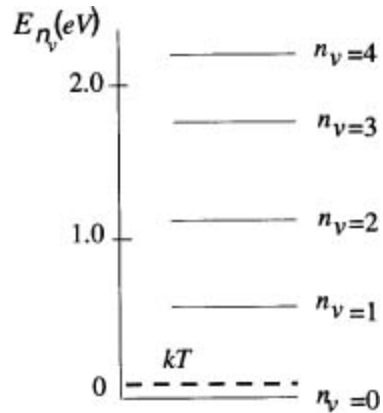


Figura 4

Si es considera no un àtom, sinó la molècula de H_2 , els nivells d'energia (i per tant els estats de la molècula) són més complicats. De nou, la molècula posseeix diversos

estats corresponents als nivells d'energia de cada electró. Però per a cada estat de l'electró, la molècula completa pot també vibrar i rotar. Les figs. 3 i 4 mostren que les energies d'excitació corresponents a la rotació $E_j(2)$ i a la vibració $E_{n_v}(2)$ estan també quantitzades. La línia discontinua representa l'energia tèrmica $kT \approx 4 \times 10^{-21} \text{ J} \approx 30 \text{ meV}$ per a $T = 300 \text{ K}$, amb $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ la constant de Boltzmann. En les figs. 3 i 4, els nivells d'energia per sobre del nivell fonamental corresponen als diversos estats excitats. La separació entre els nivells de vibració de la fig. 4 és d'uns $0.5 \text{ eV} \ll 10 \text{ eV}$ característics de la separació entre el nivell fonamental i el primer nivell excitat dels nivells electrònics (vegeu la fig. 2). Els nivells rotacionals (vegeu la fig 3) presenten separacions fins i tot menors ($\approx 7 \text{ meV}$). Per consegüent, a temperatura ambient les molècules de H_2 presenten només estats electrònics fonamentals. Aquest és també el cas dels estats vibracionals aproximadament (vegeu la fig. 4), però no el dels rotacionals, ja que $kT > E_{j=0,1,2}(2)$ en la fig. 3.

En molècules poliatòmiques apareixen nous estats o modes de vibració (vegeu la fig. 5). La molècula de H_2O , p. ex., pot repartir la seua energia de vibració simultàniament entre els tres modes de vibració de la fig. 5 (anomenats modes normals). L'energia corresponent a cada mode està quantitzada, i és additiva si l'excitació s'esdevé simultàniament en més d'un mode. L'energia vibracional de la molècula es pot escriure ara com $E_{v(3)} = n_a E_a + n_b E_b + n_c E_c$, on n_a , n_b , n_c prenent els valors $0, 1, 2, \dots$ (vegeu la fig. 6 [Benedek i Villars, cap. 4]), i defineixen l'estat quàntic vibracional del sistema de 3 àtoms que componen la molècula de la fig. 5.

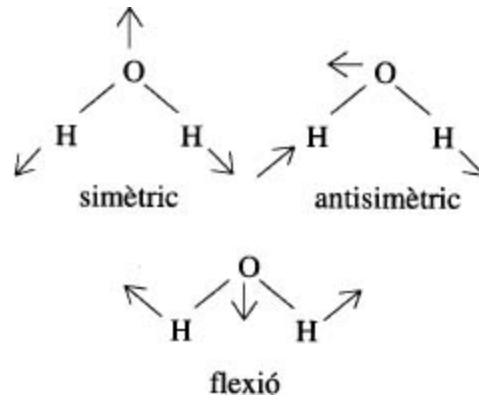


Figura 5

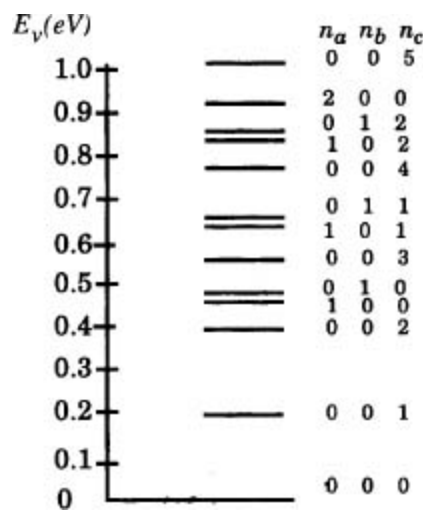


Figura 6

En tots els casos anteriors, el concepte d'estat quàntic, caracteritzat en cada cas pels seus nombres quàntics corresponents, permet una *enumeració* dels estats microscòpics per a un sistema de N partícules. Veurem en els capítols següents que aquesta enumeració és sempre el pas inicial de tot tractament en Física Estadística.

2. Combinatòria. Aproximació de Stirling

Les matemàtiques requerides per a una introducció a la Física Estadística són elementals [Reif, caps. 1, 2, 6 i A. 1-11; de la Rubia i Brey, cap. 1; Kittel i Kroemer, cap. 1; Stark i Woods, caps. 1-4], si bé el desenvolupament de

determinats temes a un nivell més avançat requereix tècniques més complicades [Chandler, caps. 5-8; Huang, caps. 8-10 i 14-18].

Tal com hem avançat al final de la secció anterior, un pas previ al tractament estadístic consisteix en l'enumeració dels estats microscòpics d'un sistema de N partícules, la qual cosa involucra sovint *nombres combinatoris*. Efectuada aquesta enumeració, el càlcul de la probabilitat d'un estat i dels valors mitjans de les magnituds físiques necessita els conceptes de *probabilitat* i *distribució de probabilitat*. Dedicarem aquesta secció a una breu revisió de la combinatòria matemàtica, i la següent secció a aspectes relacionats amb la probabilitat.

La [taula 1](#) mostra algunes de les equacions del càlcul combinatori que farem servir al llarg d'aquest curs particularitzades al cas de N objectes («partícules») a distribuir en n capses («nivells» si s'efectua la identificació anterior). Les equacions de la [taula 1](#) corresponen al nombre de disposicions $g(N,n)$ distintes de les N partícules en els n nivells (suposem que no existeix degeneració en els nivells) per al cas de partícules distingibles i indistingibles,² i es poden justificar sobre la base d'arguments senzills. Per exemple, per a N objectes distingibles a distribuir entre n capses sense cap restricció en el nombre d'objectes per capsa, $g(N,n) = n^N$. Si els objectes foren indistingibles, el problema d'avaluar $g(N,n)$ es redueix ara a comptar el nombre de disposicions possibles per a una sèrie composta per N objectes iguals + $(n - 1)$ parets, ja que n capses contigües suposen $(n+1)$ parets, de les quals la nombre 1 i la $(n + 1)$ ocupen posicions fixes.³ Evidentment, aquest nombre és $g(N,n) = \binom{N+n-1}{N}$. Si imposablem la condició d'un sol objecte per capsa, amb $n > N$, aleshores el nombre de disposicions seria $g(N,n) = n(n-1)\dots(n-N+1) = N! \binom{n}{N}$ per a objectes distingibles i $g(N,n) = \binom{n}{N}$ per a objectes indistingibles, ja que el nombre de permutacions que podem realitzar entre els

objectes en les capsas sense donar lloc a cap disposició nova és precisament $M!$. Finalment, l'equació per a les permutacions amb repetició de N objectes distingibles distribuïts de manera que n'hi ha N_i d'ells en la capsa i es pot obtenir a partir de l'equació

$$g(N,n) = \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \frac{(N - N_1)!}{N_2! (N - N_1 - N_2)!} \dots = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots}, \sum_i N_i = N. \quad (3)$$

	distingibles	indistingibles	
NO HI HA RESTRICCIONS QUANT AL NOMBRE D'OBJECTES PER CAPSA			
Variacions amb repetició	n^N	$\binom{N+n-1}{N}$	Combinacions amb repetició
COM A MÀXIM UN OBJECTE PER CAPSA AMB LA CONDICIÓN $n > N$			
Variacions	$N! \binom{n}{N}$	$\binom{n}{N}$	Combinacions
$N_i, i = 1, 2, \dots, n$, EN LA CAPSA i AMB LA CONDICIÓN $\sum_i N_i = N$			
Permutacions amb repetició	$\frac{N!}{\prod_i N_i!}$	1	—

Taula 1

Si utilitzem la nomenclatura d'estats i partícules, l'existència de degeneracions g_i en cada nivell i d'energia ε_i dóna lloc al fet que a cada nivell li corresponguen diversos estats, i es pot tractar com es mostra en la taula 2, on hem particularitzat la teoria combinatoria a les tres estadístiques que apareixen en aquest curs: l'estadística clàssica de Maxwell-Boltzmann (MB) i les estadístiques quàntiques de Bose-Einstein (BE) i Fermi-Dirac (FD).

Quan es consideren distribucions de N partícules en Física Estadística, generalment s'ha d'avaluar no $M!$ sinó

$\ln N!$. Quan $N \gg 1$ (en sistemes macroscòpics, $N \sim N_A \approx 6 \times 10^{23}$), es pot efectuar la següent aproximació

$$\ln N! = \sum_{n=1}^N \ln n \approx \int_1^N \ln n \, dn = n \ln n - n \Big|_1^N \approx N \ln N - N, \quad (4)$$

N partícules									
$i_k = 1_1$	1_2	1_3	1_4	2_1	2_2	\dots	$(n-1)_1$	n_1	n_2
$i =$	1				2		$n-1$	n	
$\epsilon_i =$	ϵ_1				ϵ_2		ϵ_{n-1}	ϵ_n	
$g_i =$	4				2		1	2	
$N_i =$	2				0		2	1	
<i>Maxwell-Boltzmann</i> : distingibles; no hi ha limitació en el nombre de partícules per estat									
$g_{MB} = \binom{N}{N_1} g_1^{N_1} \binom{N-N_1}{N_2} g_2^{N_2} \dots \binom{N-(N_1+\dots+N_{n-1})}{N_n} g_n^{N_n} = N! \prod_{i=1}^n \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$									
<i>Bose-Einstein</i> : indistingibles; no hi ha limitació en el nombre de partícules per estat									
$g_{BE} = \prod_{i=1}^n \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$									
<i>Fermi-Dirac</i> : indistingibles; limitació de 0/1 partícula per estat									
$g_{FD} = \prod_{i=1}^n \frac{g_i!}{N_i! (g_i - N_i)!}$									

Taula 2