

**1: Recordatori de teoria combinatòria**

**1.1. El nombre t de formes de triar un objecte d'una col·lecció de N objectes diferents (nombre d'individualitats) és t = N.**

Imaginem una col·lecció d'objectes (A, B, ..., N). Podem triar qualsevol d'ells; hi ha, per tant, N tries possibles.

**1.2. El nombre t de formes de triar dos objectes d'una col·lecció de N objectes diferents (nombre de parelles possibles, si considerem la parella AB diferent de la BA) és t = N(N-1).**

Imaginem una col·lecció d'objectes (A, B, ..., N). Podem triar el primer entre qualsevol dels N objectes. Hi ha, per tant, N possibles tries per al primer objecte. Feta la primera tria ens queden (N-1) objectes. Podem triar el segon entre qualsevol dels (N-1) objectes que ens queden.

Per a cadascuna de les N tries del primer objecte hi ha, per tant, (N-1) tries del segon. El nombre total de tries (de parelles possibles) és, llavors, t = N(N-1).

Adonem-nos que considerem la parella AB diferent de la BA.

**1.3. El nombre t de formes de triar tres objectes d'una col·lecció de N objectes diferents (nombre de ternes ordenades possibles) és t = N(N-1)(N-2).**

El nombre de possibles parelles és N(N-1). Per a cada parella podem triar el tercer objecte que ens falta per fer la terna entre els (N-2) objectes no utilitzats, cosa que ens dóna un total de N(N-1)(N-2) ternes.

**1.4. El nombre t de formes de triar N<sub>i</sub> objectes d'una col·lecció de N objectes diferents (nombre de grups ordenats de N<sub>i</sub> elements) és t = N(N-1)(N-2)...(N-N<sub>i</sub>+1).**

Per inducció dels anteriors.

**1.5. El nombre t de formes de triar N objectes d'una col·lecció de N objectes diferents (permutacions de N elements) és t = N!**

Per inducció dels anteriors:

Hi ha N maneres de triar el 1er objecte. Per cadascuna,

Hi ha (N-1) maneres de triar el 2n objecte. Per cadascuna,

Hi ha (N-2) maneres de triar el 3r objecte. Per cadascuna,

Hi ha (N-3) maneres de triar el 4rt objecte. Per cadascuna,

...

Hi ha (N-N<sub>i</sub>) maneres de triar el (N<sub>i</sub>+1)-èsim objecte. Per cadascuna,

...

Hi ha (N-(N-1)) = 1 manera de triar el N-èsim objecte.

En total: t = N · (N-1) · (N-2) · ... · 3 · 2 · 1 = N!

**2.1. El nombre t de parelles d'objectes que podem formar a partir d'una col·lecció de N objectes diferents (nombre de parelles possibles sense considerar l'ordenació**

**d'aquestes, és a dir, si considerem que AB és igual que BA) és t =  $\binom{N}{2}$ .**

El nombre de parelles XY ordenades és N(N-1). Si ara considerem que XY és igual que YX, la meitat de parelles són iguals a l'altra meitat (l'ocurrència de parelles XX no és possible, atès que els N elements d'on triem les parelles són diferents), aleshores:

$$t = \frac{N(N-1)}{2} = \frac{N!}{2!(N-2)!} = \binom{N}{2}$$

Adonem-nos que podem reinterpretar la formació de parelles si considerem que disposem els objectes en una caixa doble:



A la primera caixa del dibuix anterior tenim la parella AB. Per tenir una altra parella a la primera caixa hem de fer una permutació. Però no totes les permutacions són efectives, així una permutació que no intercanvia elements de la primera i la segona caixa ens deixa la mateixa parella en la primera caixa.

Anomenem t al nombre de permutacions efectives que originen parelles distintes. Per cadascuna de les t permutacions efectives hi ha 2! permutacions a la primera caixa, i per cadascuna d'aquestes hi ha (N-2)! a la segona que no són efectives. Aleshores, el nombre total de permutacions (efectives i no efectives) serà t·2!(N-2)! Com sabem que aquest nombre és N!, concloem que

$$t = \frac{N!}{2!(N-2)!} = \binom{N}{2}$$

**2.2. El nombre t de maneres de triar N<sub>i</sub> objectes, sense importar l'ordenació que tenen, a partir d'una col·lecció de N objectes diferents és t =  $\binom{N}{N_i}$ .**

**tenen, a partir d'una col·lecció de N objectes diferents és t =  $\binom{N}{N_i}$ .**

El nombre de ternes XYZ ordenades és N(N-1)(N-2). Si ara considerem que hi ha 3! ordenacions diferents per a cada terna d'objectes, concloem que:

$$t = \frac{N(N-1)(N-2)}{3!} = \frac{N!}{3!(N-3)!} = \binom{N}{3}$$

El nombre de grups de N<sub>i</sub> objectes ordenats és N(N-1)(N-2) ... (N-N<sub>i</sub>+1). Si ara considerem que hi ha N<sub>i</sub>! ordenacions diferents per a cada grup d'objectes, concloem que:

$$t = \frac{N(N-1)...(N-N_i+1)}{N_i!} = \frac{N!}{N_i!(N-N_i)!} = \binom{N}{N_i}$$

Podem, com abans, reinterpretar la formació de grups i considerar que disposem els objectes a una caixa doble:



Anomenem t al nombre de permutacions efectives que originen grups distintes a la primera caixa. Per cadascuna de les t permutacions efectives hi ha N<sub>i</sub>! permutacions a la

primera caixa, i per cadascuna d'elles hi ha  $(N-N_i)!$  a la segona que no són efectives. Aleshores, el nombre total de permutacions (efectives i no efectives) serà  $t \cdot N_i! \cdot (N-N_i)!$

Com sabem que aquest nombre és  $N!$ , concloem que  $t = \frac{N!}{N_i!(N-N_i)!} = \binom{N}{N_i}$ .

**3.1. El nombre t de maneres en que podem distribuir N objectes diferents entre r caixes ordenades (distingibles), de manera que posem  $N_1$  a la primera caixa,  $N_2$  a la segona caixa, ...,  $N_r$  a la r-èsima caixa és  $t = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$ .**

Hi ha  $N \cdot (N-1) \cdot \dots \cdot (N-N_1+1)$  maneres de triar els objectes de la primera caixa. Si una volta dins de la caixa l'ordre no és important, hi ha  $\frac{N(N-1)\dots(N-N_1+1)}{N_1!}$  possibilitats.

Per cadascuna d'aquestes hi ha  $\frac{(N-N_1)(N-N_1-1)\dots(N-N_1-N_2+1)}{N_2!}$  possibilitats a

la segona caixa. I així, successivament, fins a la caixa r on sols hi ha una possibilitat:  $\frac{(N-N_1-N_2-\dots-N_r+1)(N-N_1-N_2-\dots-N_r)\dots \cdot 2 \cdot 1}{N_r!} = 1$ .

En total, per tant,  $t = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$ .

**4.1. El nombre t de maneres en que podem distribuir N objectes idèntics (indistingibles) entre g caixes ordenades (distingibles), sense cap altra restricció (pot haver-hi caixes buides) és:  $t = \frac{(g+N-1)!}{(g-1)!N!}$ .**



Canviar objectes de caixa equival a permutar objectes (N) i parets de separació entre les caixes (g-1). Imaginem una distribució (com ara la de la figura). El nombre de permutacions «invisibles» associades a aquesta distribució són  $(g-1)!$  permutacions de parets i, per cadascuna d'elles,  $N!$  permutacions d'objectes. En total  $N! \cdot (g-1)!$  Aleshores, el nombre total de permutacions d'objectes més parets de separació  $(N+g-1)!$  =  $t \cdot N! \cdot (g-1)!$ , i aleshores,  $t = \frac{(g+N-1)!}{(g-1)!N!}$ .

**5.1. El nombre t de maneres en que podem distribuir N objectes diferents (distingibles) entre g caixes ordenades (distingibles) és:  $t = g^N$ .**

El primer objecte es pot posar en cadascuna de les g caixes. Una vegada posat el primer, per al segon tenim igualment g possibilitats d'ubicació i així successivament, aleshores,  $t = g \cdot g \cdot g \cdot \dots$  (N vegades) =  $g^N$ .

**Resum:**

Cal adonar-se que tot el que s'ha desenvolupat en combinatòria deriva formalment tan sols de dos conceptes: que el nombre de permutacions de N objectes diferents és  $N!$  i que les maneres de triar un grup ordenat de  $N_i$  elements a partir de N objectes diferents és  $N \cdot (N-1) \cdot (N-2) \cdot \dots \cdot (N-N_i+1)$ . Si hi afegim la fórmula de Stirling,  $\ln N! \approx N \ln N - N$ , a açò, exhaurim la lliçó.

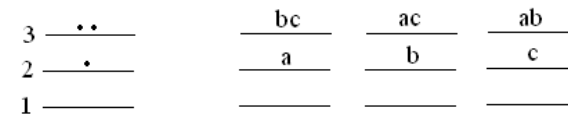
**Exercicis**

1. Calculeu el nombre de permutacions «visibles» en (a, a, a, b, b, c, d, d, d, e, f, g).  
Sol:  $t = 12! / (3! 2! 3!) = 6.652.800$ .

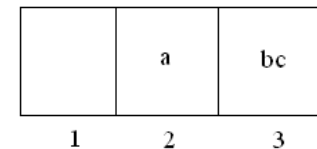
2. Calculeu el nombre de parelles ordenades distintes en (a, a, a, b, b, c, d, d, d, e, f, g).  
Sol: Hi ha tres parelles repetides (aa, bb, dd). Sense considerar l'ordenació dins de la parella, hi ha  $7 \cdot 6 / 2 = 21$  parelles d'objectes diferents. Aleshores, el nombre de parelles ordenades distintes és  $t = 21 \cdot 2 + 3 = 45$ .

3. Calculeu el nombre de ternes ordenades distintes en (a, a, a, b, b, c, d, d, d, e, f, g).  
Sol: Hi ha dues ternes d'un únic element (aaa, ddd). Hi ha  $7 \cdot 6 \cdot 5 = 210$  ternes ordenades sense cap element repetit. Sense considerar l'ordenació, hi ha 6 ternes diferents tipus «xxy» per cada parella xx (cadascuna dels quals genera 3 ordenacions diferents. Hi ha, per tant,  $6 \cdot 3 = 18$  possibles). Com hi ha 3 parelles repetides en trobem  $18 \cdot 3 = 54$ .  
En total  $t = 210 + 54 + 2 = 266$ .

4. Considereu un sistema format per tres molècules distingibles (a, b, c) i independents. Cada molècula d'aquestes pot tenir energia 1, 2 o 3 ue (unitat arbitrària d'energia). Si l'energia del sistema és 8 ue, de quantes maneres el sistema pot assolir aquesta energia?  
Sol.: L'única manera de sumar 8 és  $3+3+2$ . Aleshores cal que una parella de molècules tinga 6 ue i a la molècula que queda li assignarem 2 ue. El nombre de parelles diferents que podem triar (fixem-nos que no importa l'ordenació en la parella, atès que totes dues tindran 3 ue) és  $t = 3 \cdot 2 / 2 = 3$ , amb la qual cosa la solució al problema és 3.



Una altra manera de resoldre-ho és fer el càlcul del nombre de maneres en que podem ordenar les molècules a les caixes 2 i 3, de manera que la caixa 2 tinga una molècula i la 3 en tinga dues, entenem que l'ordenació dins de la caixa és irrellevant. En triar quina molècula va a la caixa 2, hem fixat la parella que va a la caixa 3; aleshores, com hi ha tres molècules, hi ha tres possibles eleccions per a la caixa 2.



5. Comproveu que  $\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \dots \sum_{p=1}^n e^{i+j+k+\dots+p} = \left( \sum_{p=1}^n e^p \right)^K$ , on K és el nombre de sumatoris.

6. Comproveu que  $\sum_{i=1}^n (f_i + g_i) = \sum_{i=1}^n f_i + \sum_{i=1}^n g_i$ .

7. Calculeu  $\sum_{i=1}^{10} 2$ .

8. Obteniu el valor numèric de  $\frac{\ln \prod_i (f_i)^{x_i}}{\sum_i x_i \ln f_i}$ .

9. Substitució de sumes per integrals: (a) demostreu que  $\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ia} = \frac{1}{1-e^{-a}}$ ; (b) aproxima

aquesta suma per la integral  $\int_0^{\infty} e^{-xa} dx = \frac{1}{a}$ ; (c) En quines condicions la substitució és raonable?

Sol.: Si desenvolupem en sèrie Taylor  $e^{-a} = 1 - a + \frac{1}{2}a^2 - \frac{1}{3!}a^3 + \dots$  veiem que en la mesura que  $e^{-a} \approx 1 - a$ , és a dir que la constant  $a$  siga petita, la substitució del sumatori per la integral està justificada.

## 6. Teorema de Stirling: $\ln N! \approx N \ln N - N$

Una demostració simple pot ser la següent:

$$\ln N! = \sum_{i=1}^N \ln x \approx \int_1^N \ln x dx = x \ln x - \int_1^N \frac{x}{x} dx = [x \ln x - x]_1^N = N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N.$$

Es pot demostrar, de fet, que  $\sqrt{2\pi} N^{N+1/2} e^{-N} < N! < \sqrt{2\pi} N^{N+1/2} e^{-N + \frac{1}{12N}}$ , cosa que

vol dir que  $N! \approx \sqrt{2\pi} N^{N+1/2} e^{-N + \frac{x}{12N}}$  amb  $0 < x < 1$ . Com N és gran i x petit, podem

aproximar molt raonablement  $e^{\frac{x}{12N}} \approx 1$  i calcular (el límit inferior d'aquest logaritme:  $\ln N! = N \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi N}$ ).

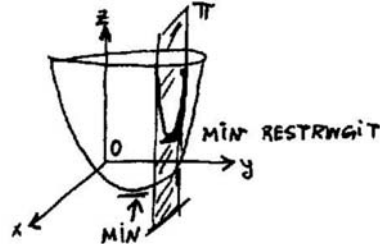
Si teniu curiositat sobre com calcular  $N!$  amb precisió podeu mirar, per exemple, G. Arfken, *Mathematical Methods for Physicist*, Academic Press, Nova York, 1985, pàg. 555 i següents.

La versió menys exacta,  $\ln N! \approx N \ln N - N$ , és a dir,  $N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N$ , serà utilitzada al llarg

del curs, per haver demostrat tenir una precisió suficient per als nostres objectius. Fixem-nos que la fórmula anterior aproxima el producte de N números creixents (1·2·3·...·N) pel producte de N números idèntics (N/e)·(N/e)·(N/e)·...·(N/e).

## 7. Multiplicadors indeterminats de Lagrange

Imaginem una funció  $z(x,y)$ . Trobar els mínims d'aquesta funció equival a cercar els valors  $(x,y)$  que anul·len la seua diferencial. Des d'un punt de vista pràctic, tenim dues incògnites  $(x,y)$  i dues equacions  $(\partial z/\partial x)_y = 0$  i  $(\partial z/\partial y)_x = 0$ . Val a dir que aquestes equacions no són necessàriament lineals, aleshores, poden tenir solucions múltiples, i.e. la funció pot tenir més d'un extrem (generalment ens interessaran el mínims, però aquest procediment sols ens assegura que tenim un extrem. El seu caràcter de màxim, mínim, etc. caldrà mirar-lo en les segones derivades).



Sovint en física i química ens interessa localitzar mínims de funcions a les quals s'afegeix una restricció. A la figura adjunta hi podem veure un exemple: el mínim de la funció  $z(x,y)$  sota la restricció que  $(x,y)$  estiguen en la línia que defineix el tall del plànel  $\pi$  amb el plànel OXY.

Realment aquest "mínim" no és un veritable mínim de la funció  $z(x,y)$ , en el sentit que totes les derivades direccionals de  $z(x,y)$  siguin zero en aquest punt. És el mínim dins la varietat lineal definida per la intersecció de la superfície  $z(x,y)$  i el plànel  $\pi$ .

La restricció sobre les coordenades, que d'ara endavant escriurem  $g(x,y) = 0$ , no ha de ser necessàriament una recta (i així generar un plànel  $\pi$ ), pot ser qualsevol corba. El problema que es planteja és, doncs, trobar l'extrem de  $z(x,y)$  sobre una varietat  $g(x,y) = 0$ .

Hi ha una direcció en la qual la diferencial és zero,

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = 0 \quad (1.1)$$

però  $(dx, dy)$  **no** són linealment independents, sinó que  $g(x,y) = 0$ , i.e.,

$$0 = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x dy \quad (1.2)$$

Si multipliquen eq. (1.2) per un paràmetre qualsevol (indeterminat)  $\lambda$  i li sumem l'eq. (1.1) obtenim:

$$dz = \left[ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y - \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y \right] dx + \left[ \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x - \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \right] dy = 0 \quad (1.3)$$

on, com abans,  $(dx, dy)$  són linealment dependents.

Triem  $\lambda$  (tenim la llibertat de fer-ho, atès que  $\lambda$  és qualsevol nombre) de manera que,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y - \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y = 0 \Rightarrow \lambda = - \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial g}\right)_y \quad (1.4)$$

Per a aquest valor concret de  $\lambda$  el primer sumand de l'eq. (1.3) és zero i com que  $dy \neq 0$ , necessàriament també s'ha de complir que:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x - \lambda \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x = 0 \quad (1.5)$$

i, incidentalment comprovem que sobre l'extrem,  $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial g}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial g}\right)_x$ .

Generalitzant, si tenim una funció  $f(x_1, \dots, x_N)$  i una sèrie de restriccions  $g_1(x, y) = 0$ ,  $g_2(x, y) = 0, \dots, g_{M < N}(x, y) = 0$ , els extrems condicionats són solució del sistema d'equacions:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_j} - \sum_{k=1}^M \lambda_k \left(\frac{\partial g_k}{\partial x_i}\right)_{x_j} = 0; \quad i=1,2,\dots,N \\ g_1(x, y) = 0 \\ g_2(x, y) = 0 \\ \dots \\ g_M(x, y) = 0 \end{cases} \quad (1.6)$$

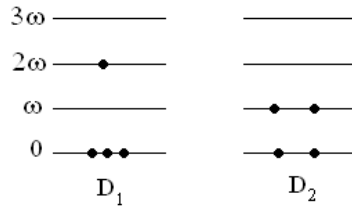
**Exemple:** Considera la funció  $z = x^2 + y^2$ , que representa un paraboloides amb mínim en el punt  $x = y = 0$ . Considerem la restricció definida per  $y = x + 1$  entre les seves variables. Aleshores substituïm  $z = x^2 + (x+1)^2$ . Calculem el mínim d'aquesta funció  $z$  restringida per la condició  $g(x,y) = y - x - 1 = 0$ , derivant:  $dz = 0 = 4x + 2 \rightarrow x = -1/2 \rightarrow y = 1/2$ . Podem aplegar al mateix resultat fent ús del multiplicadors de Lagrange. Per això definim  $F(x,y) = z(x,y) - k g(x,y) = x^2 + y^2 - k(y - x - 1)$ . Calculem les parcials i les igulem a zero:

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 2x + k = 0; \quad \frac{\partial F}{\partial y} = 2y - k = 0 \rightarrow x = -y.$$

Si considerem ara la restricció  $g(x,y) = y - x - 1 = 0$  i la substituïm, obtenim el mateix resultat que abans:  $x = -1/2; y = 1/2$ .

### 8. Càlcul del nombre de complexions en l'estadística de Maxwell-Boltzman

Donat un sistema aïllat ( $E$  constant) de partícules independents (és a dir,  $E = \sum n_j \varepsilon_j$ ) és possible trobar distintes *distribucions* compatibles amb una mateixa energia total. Cascuna d'aquestes distribucions presentarà un nombre, a priori diferent, de *complexions* associades<sup>1</sup>. Considerem l'exemple d'un sistema de 4 molècules amb nivells d'energia quantificats  $0, \omega, 2\omega, 3\omega, \dots$  i imaginem que l'energia total d'aquest sistema és  $E = 2\omega$ . Podem imaginar dues distribucions compatibles amb aquesta energia:



Suposem que es tracta de partícules discernibles (per exemple àtoms a una xarxa metàlica) i calculem en primer lloc el nombre de complexions  $\Omega_2$  de la distribució  $D_2$ .

Omplim  $\varepsilon = 0$  Hi ha 4 partícules on triar en primera instància i, per a cadascuna d'aquesta tria, hi ha 3 partícules on triar en segona instància. Total tenim  $4 \cdot 3 = 12$  possibilitats. Cada combinació ab pot generar  $2!$  ordenacions diferents (ab, ba). Si l'ordre no importa i anomenem t al nombre total de combinacions distintes tenim que:  $t_0 = \frac{4 \cdot 3}{2!}$ .

Omplim  $\varepsilon = \omega$  Queden 2 partícules on triar en primera instància i, per a cadascuna d'aquesta tria, hi ha 1 partícules on triar en segona instància. Total tenim  $2 \cdot 1 = 2$  possibilitats. Descomptant ara les  $2!$  permutacions,  $t_\omega = \frac{2 \cdot 1}{2!}$

Aleshores, el nombre total de complexions,  $\Omega_2 = t_0 t_\omega = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2! \cdot 2!} = 6$ . Anàlogament les complexions  $\Omega_1$  de la distribució  $D_1$ :  $\Omega_1 = t_0 t_{2\omega} = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{3! \cdot 1!} = 4$ .

Veiem que el nombre de complexions associades a una distribució és:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod n_i!}$$

i el nombre de complexions associades amb una energia donada  $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 + \dots$ . En el nostre cas  $\Omega = 6 + 4 = 10$ .

<sup>1</sup> S'anomena **complexió** d'un sistema macroscòpic a cadascun dels estats quàntics possibles (físicament accessibles) de l'esmentat sistema.

### 8.1. Considerem ara l'existència de nivells d'energia degenerats. Considerem que en el nostre exemple $g_0 = 2$ i $g_\omega = 3$ . Calculem $\Omega_2$ .

Omplim  $\varepsilon = 0$  Seleccionem 2 partícules de 4:  $\frac{4 \cdot 3}{2!}$ . Donada una selecció (a,b per exemple) podem ubicar "a" en  $g_0 = 2$  estats, i per a cada ubicació d'aquesta primera partícula, podem situar "b" també en  $g_0 = 2$  llocs. En total:  $t_0 = \frac{4 \cdot 3}{2!} \cdot 2^2$ .

Omplim  $\varepsilon = \omega$  Tenim  $\frac{2 \cdot 1}{2!}$  possibilitats em absència de degeneració. Donada una d'aquestes, la tercera partícula la puc ubicar en  $g_\omega = 3$  possibles estats i, per cada assignació, la quarta i darrera partícula pot també ubicar-se en  $g_\omega = 3$  estats. En total.  $t_\omega = \frac{2 \cdot 1}{2!} \cdot 3^2$

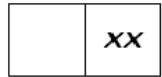
Així doncs  $\Omega_2 = t_0 t_\omega = \frac{4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1}{2! \cdot 2!} \cdot 2^2 \cdot 3^2 = 216$

I, en general, 
$$\Omega = N! \prod \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!}$$
 Distribució de Maxwell-Boltzman.

Anàlogament,  $\Omega_1 = 4! \frac{2^3 \cdot 3^1}{3! \cdot 1!} = 32$ , i  $\Omega = \Omega_1 + \Omega_2 = 248$ .

## 9. Partícules indiscernibles

Considerem ara que es tracta d'un gas i per lo tant, en virtut del principi de Heisenberg, les partícules siguen *indiscernibles*. Calculem en aquest cas  $\Omega_2$  corresponent a la distribució anterior  $D_2$ . Si no hi ha degeneració és immediat que  $\Omega_2 = 1$ . Considerem, com és habitual l'existència de degeneració.



En la figura representem el nivell  $\varepsilon = 0$  que presenta doble degeneració. El nombre de maneres de distribuir les dues partícules indiscernibles entre els dos nivells degenerats es:

$$t_0 = \frac{(2+1)!}{2!1!} = 3. \text{ En general } t_i = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}. \text{ Aquesta expressió la podem desenvolupar:}$$

$$t_i = \frac{(g_i + n_i - 1) \dots g_i \cdot (g_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} = \frac{g_i(1 + \frac{n_i - 1}{g_i}) \cdot g_i(1 + \frac{n_i - 2}{g_i}) \dots g_i \cdot (1 + 0)}{n_i!}$$

$$\Rightarrow t_i = \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \cdot (1 + \frac{n_i - 1}{g_i})(1 + \frac{n_i - 2}{g_i}) \dots 1.$$

En el cas de gasos,  $g_i \gg n_i$ , els parèntesis tendeixen a la unitat i, aleshores,

$$t_i = \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad \text{i} \quad \Omega = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad \text{Distribució de Boltzman corregida per indiscernibilitat.}$$

## 10. Estadístiques quàntiques: Bose-Einstein i Fermi-Dirac

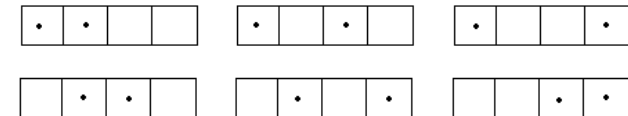
Les restriccions quàntiques deriven del principi de Heisenberg (juntament amb la indiscernibilitat) i del principi de Pauli (en general del principi de simetria/antisimetria) i, en restringir aquests principis l'ocupació dels estats moleculars, donen lloc noves estadístiques anomenades quàntiques.

El principi de Pauli ens permet distingir en la natura dos tipus de partícules: els Bosons i el Fermions. Els bosons són partícules amb espín enter. Un exemple típic és el fotó, que té espín unitat o alguns nuclis, com ara el d'oxigen  $^{16}\text{O}$  i el carboni  $^{12}\text{C}$  que tenen espín zero, etc. Els fermions són partícules amb espín semienter, com ara l'electró o el protó, tots dos amb espín 1/2. La funció d'ona d'un sistema de bosons ha de ser simètrica respecte el bescanvi de dos qualsevol dels bosons. La funció d'ona d'un sistema de fermions ha de ser antisimètrica respecte el bescanvi de dos qualsevol dels fermions. A més a més, tan en un cas com en un altre, dos bosons o dos fermions iguals són indiscernibles entre si (cosa que deriva de la impossibilitat que fixa al principi de Heisenberg de poder seguir les trajectòries de les partícules en el món microscòpic).

**BOSONS:** Totes aquestes partícules segueixen l'estadística de Bose-Einstein. Com hem dit els bosons estan descrits per una funció d'ona simètrica, cosa que no limita el nombre de partícules que poden estar en un mateix estat quàntic. Les úniques restriccions a considerar deriven de la indiscernibilitat. Aquesta restricció ja ha estat considerada quan estudiàvem el cas de gasos ideals amb degeneració. Tenim doncs que:

$$t_i = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} \quad ; \quad \Omega_{BE} = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$$

**FERMIONS:** Totes aquestes partícules segueixen l'estadística de Fermi-Dirac. Com hem dit els fermions estan descrits per una funció d'ona antisimètrica, cosa que limita el nombre de partícules que poden estar en un mateix estat quàntic a una. A més a més cal considerar restriccions que deriven de la indiscernibilitat.



Per a calcular el nombre de complexions considerem les permutacions dels caselles buides i plenes. Les permutacions de caselles plenes entre si i de caselles buides entre si generen la mateixa complexió.

Si el nivell "i" esta poblat amb  $n_i$  partícules i presenta una degeneració  $g_i > n_i$ , aleshores tindrà  $(g_i - n_i)$  forats. El nombre total de permutacions és  $g_i!$ . Anomenem  $t_i$  al nombre de complexions comptables. Donada una complexió comptable podem generar-ne fins a un nombre  $n_i!(g_i - n_i)!$  de no comptabilitzables permutant caselles plenes (partícules) entre si,  $n_i!$ , o caselles buides (forats) entre si  $(g_i - n_i)!$ . Aleshores, el nombre total de

permutacions  $g_i!$  serà el producte de les permutacions comptables  $t_i$  per les no comptabilitzables  $n_i!(g_i - n_i)!$ :  $g_i! = t_i \cdot n_i! \cdot (g_i - n_i)!$ , d'on tenim que:

$$t_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad ; \quad \Omega_{FD} = \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

Aquestes estadístiques han de ser aplicades necessàriament en el límit de "baixa temperatura", és a dir, allà on no el límit clàssic,  $g_i \gg n_i$ , no puga ser aplicat. Hi ha pocs casos però són interessants:

- ✓ Estadística BE: Formula de Plank del cos negre, superfluïdesa de l'heli líquid.
- ✓ Estadística FD: Gas electrònic en metalls.

## 11. Límit clàssic de les Estadístiques quàntiques

Ja hem demostrat anteriorment que en el límit clàssic  $\Omega_{BE} = \Omega_{MB}^{corr} = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!}$ .

Per a l'estadística de FD escrivim:

$$t_i = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} = \frac{g_i \cdot (g_i - 1) \cdot \dots \cdot (g_i - n_i + 1)(g_i - n_i)!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

$$\Rightarrow t_i = \frac{g_i \cdot (1 - 0) \cdot g_i \cdot (1 - \frac{1}{g_i}) \cdot \dots \cdot g_i \cdot (1 - \frac{n_i - 1}{g_i})}{n_i!} = \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \cdot (1 - \frac{1}{g_i}) \cdot \dots \cdot (1 - \frac{n_i - 1}{g_i})$$

En el límit clàssic  $g_i \gg n_i$ , els parèntesis tendeixen a la unitat i, aleshores,

$$\Omega_{FD} = \Omega_{MB}^{corr} = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!}$$

Així doncs, en el límit clàssic<sup>2</sup> "d'altres temperatures":  $FD \approx BE \approx MB^{corr}$ .

<sup>2</sup> Per entendre perquè, excepte a baixes temperatures, la degeneració és molt elevada podem pensar en la separació de l'energia d'un sistema com suma de energia traslacional més energia interna. Com els estats de translació presenten energies petites i molt pròximes entre si, fins i tot a temperatura prou baixes el terme  $kT$  abasta un rang d'energies on hi podem trobar molts estats traslacionals.

## 12. La distribució més probable

### 12.1. Càlcul de la distribució més probable de Maxwell-Boltzman corregida per indiscernibilitat.

Considerem un sistema macroscòpic aïllat. Atès que la distribució més probable és aquella que presenta major nombre de complexions, es tracta, doncs, de calcular el màxim de  $\Omega_D(n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$  restringit per les restriccions que imposa la condició de sistema aïllat: que no hi ha transferència d'energia ( $\sum n_j \varepsilon_j = E$ ) ni de matèria ( $\sum n_j = N$ ). Com que si una funció presenta un màxim per a un valor determinat ( $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ ) de les seues variables, el seu logaritme també presenta un màxim en el mateix punt, calcularem el màxim de  $\ln \Omega_D$  en lloc del màxim de  $\Omega_D$ , per motiu de simplicitat matemàtica. Aplicarem el mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange que vol dir fer zero les següents derivades parcials respecte qualsevol valor  $n_i$ :

$$\frac{\partial}{\partial n_i} (\ln \Omega_D - \alpha (\sum_j n_j - N) - \beta (\sum_j n_j \varepsilon_j - E)) = 0 \Rightarrow \frac{\partial \ln \Omega_D}{\partial n_i} - \alpha - \beta \varepsilon_i = 0,$$

on  $\alpha$  i  $\beta$  són els multiplicadors indeterminats de Lagrange. Com  $\Omega_D = \prod \frac{(g_j)^{n_j}}{n_j!}$ ,

$$\ln \Omega_D = \ln \prod \frac{(g_j)^{n_j}}{n_j!} = \sum (n_j \ln g_j - \ln n_j!) = \sum (n_j \ln g_j - n_j \ln n_j + n_j),$$

on la darrera igualtat deriva de l'ús de l'aproximació de Stirling. Substituint s'obté finalment:

$$n_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}.$$

### Exercicis

1. Comproveu que la distribució més probable de MB coincideix amb MB<sup>cor.</sup>
2. Calculeu la distribució més probable de Fermi-Dirac.
3. Calculeu la distribució més probable de Bose-Einstein (assumiu que  $(g_i + n_i) \gg 1$ ).

Sol. (compareu els resultats):

$$n_i^{FD} = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} + 1}; \quad n_i^{BE} = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i} - 1}; \quad n_i^{MB} = \frac{g_i}{e^{\alpha} e^{\beta \varepsilon_i}} = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}$$

## 12.2. Valors mitjans i valors més probables

Abans hem vist com hi ha diverses distribucions compatibles amb una energia total i que entre aquestes distribucions hi ha una que és *la distribució més probable* perquè presenta més complexions que les altres. En principi, qualsevol magnitud del sistema macroscòpic hauria de calcular-se con la mitjana de les complexions de totes les distribucions (valors mitjans). Resulta, però, molt més senzill calcular la mitjana de les complexions de la distribució més probable (valors més probables). En sistemes macroscòpics una i altra mitjana coincideixen. En efecte, anomenem  $\Omega_T$  al nombre total de complexions i  $\Omega_0$  al nombre de complexions de la distribució més probable. Tenim que  $\Omega_T = \Omega_0 + \Omega_1 + \Omega_2 + \dots$  Reescrivim aquesta equació en la forma:

$$\ln \Omega_T = \ln \Omega_0 + \ln(1 + \frac{\Omega_1}{\Omega_0} + \frac{\Omega_2}{\Omega_0} + \dots)$$

Veurem tot seguit que  $\Omega_i/\Omega_0$  és aproximadament igual a zero, amb la qual cosa  $\Omega_T$  coincideix aproximadament amb  $\Omega_0$ .

Si tenim que  $\Omega_0(n_1, n_2, \dots)$ , podem considerar que  $\Omega_1(n_1 + \Delta n_1, n_2 + \Delta n_2, \dots)$ . Calculem:

$$\ln \frac{\Omega_1}{\Omega_0} = \ln \Omega_1 - \ln \Omega_0 = \Delta \ln \Omega_0 = \sum_i \left( \frac{\partial \ln \Omega_0}{\partial n_i} \right) \Delta n_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left( \frac{\partial^2 \ln \Omega_0}{\partial n_i \partial n_j} \right) \Delta n_i \Delta n_j + \dots$$

tenim que:

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega_0}{\partial n_i} \right) = \alpha + \beta \varepsilon_i$$

$$\left( \frac{\partial^2 \ln \Omega_0}{\partial n_i \partial n_j} \right) = \left( \frac{\partial^2 \ln \Omega_0}{\partial n_i^2} \right) \delta_{ij} = -\frac{1}{n_i} \delta_{ij}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{\Omega_1}{\Omega_0} = \Delta \ln \Omega_0 = \alpha \sum_i \Delta n_i + \beta \sum_i \varepsilon_i \Delta n_i - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\Delta n_i^2}{n_i} + \dots = 0 + 0 - \frac{1}{2} \sum_i \frac{\Delta n_i^2}{n_i} + \dots$$

$$\Rightarrow \frac{\Omega_1}{\Omega_0} \approx e^{-\frac{1}{2} \sum_i \frac{\Delta n_i^2}{n_i}}$$

Suposem que  $D_1$  difereix molt poc (menys del 0.1%) de  $D_0$ . En tal cas  $D_1$  i  $D_0$  són gaire bé idèntiques i la mitjana sobre una distribució és gaire bé igual que la mitjana sobre l'altra també igual a la mitjana sobre les dues conjuntament. Suposem pel contrari que  $D_1$  i  $D_0$  difereixen un 0.1%. En tal cas, en mitjana,

$$\frac{\Delta n_i}{n_i} = 10^{-3} \Rightarrow \frac{\Delta n_i^2}{n_i^2} = 10^{-6} \Rightarrow -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\Delta n_i^2}{n_i} = -\frac{10^{-6}}{2} \sum_i n_i = -\frac{N}{2 \cdot 10^6}$$

Si  $N$  és el nombre d'Avogadre (cas d'un sistema que té un mol de substància), aleshores,

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_0} = \exp(-3.01 \cdot 10^{17}) \approx 0 \Rightarrow \ln(1 + \frac{\Omega_1}{\Omega_0} + \frac{\Omega_2}{\Omega_0} + \dots) \approx \ln 1 = 0$$

$$\Rightarrow \Omega_T \approx \Omega_0$$

La conclusió  $\Omega_T \approx \Omega_0$  no la podem derivar de que, en general,  $\Omega_i/\Omega_0$  sia quasi zero, perquè podríem pensar que hi ha distribucions quasi idèntiques a la més probable, de



manera que  $\Omega_T$  fos sensiblement major que  $\Omega_0$ . Donald McQuarrie argumenta al seu llibre dient que:  $\Omega_T = \sum_i^M \Omega_i, \Rightarrow \Omega_0 < \Omega_T < M \Omega_0 \Rightarrow \ln \Omega_0 < \ln \Omega_T < \ln \Omega_0 + \ln M$ , i acaba argumentant que en els col·lectius estadístics  $\ln \Omega_0 \gg \ln M$ , amb la qual cosa  $\ln \Omega_T \approx \ln \Omega_0$ . Aquesta conclusió és especialment important en relació a la definició estadística d'entropia. En el capítol següent, on abordem el seu estudi, s'inclou un apèndix on s'evidencia que l'error que es comet substituint  $\Omega_T$  per  $\Omega_0$  és menor que el que deriva de l'ús de l'aproximació de Stirling.

### 12.3. Significat dels multiplicadors indeterminats de Lagrange

Imaginem un sistema compost de dos subsistemes 1 i 2, mecànicament aïllats un de l'altre. Si anomenem  $\Omega_1$  al nombre de complexions del sistema 1 i  $\Omega_2$  al nombre de complexions del sistema 2, el nombre de complexions del sistema compost serà  $\Omega = \Omega_1 \times \Omega_2$ . Les lligadures i els corresponents multiplicadors associats són:

$$\begin{aligned} \sum_i N_i^{(1)} &= N_1 \leftarrow \alpha_1 \\ \sum_i N_i^{(2)} &= N_2 \leftarrow \alpha_2 \\ \sum_i N_i^{(1)} \epsilon_i^{(1)} + \sum_j N_j^{(2)} \epsilon_j^{(2)} &= E \leftarrow \beta \end{aligned}$$

Comprovem que el paràmetre  $\beta$  és idèntic en els dos subsistemes que estan en equilibri tèrmic, cosa que evidencia que representa una temperatura empírica. Hom pot demostrar que la relació entre aquesta temperatura empírica i la temperatura absoluta és  $\beta=1/kT$ , on  $k$  és la ct. de Boltzman ( $k=R/N_A$ , on  $R$  és la constant de gasos i  $N_A$  número d'Avogadre).

Si en aquest mateix sistema permetem ara el flux de matèria a través de les parets, les lligadures primera i segona passen a ser una única lligadura unida a un únic multiplicador:

$$\sum_i N_i^{(1)} + \sum_j N_j^{(2)} = N \leftarrow \alpha$$

Aleshores,  $\alpha$  és un paràmetre que s'igualava en sistemes en equilibri material. Haurà d'estar relacionat amb el potencial químic  $\mu$ . Hom pot demostrar que la relació entre aquest multiplicador i el potencial químic és  $\alpha = -\mu/RT$ .

## 12.4. La funció de Partició

Recordem la distribució més probable de MB:  $n_i = g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i}$ . Si sumem el nombre de partícules dels diferents nivells d'energia obtenim:

$$\sum n_i = N = e^{-\alpha} \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i} = e^{-\alpha} \cdot f,$$

on amb la lletra  $f$  representem la suma:  $f = \sum g_i e^{-\beta \epsilon_i}$  i s'anomena funció de partició.

Cal adonar-se que en  $f$  fem la suma sobre tots els estats (ocupats i no ocupats!). La funció de partició, atesa la seua definició, és una funció de la temperatura (perquè intervé el paràmetre  $\beta$ ) i del volum (perquè les energies ho són). És una magnitud útil perquè les diferents magnitud termodinàmiques poden ser escrites en termes d'aquesta funció i les seves derivades. Així per exemple, l'energia del sistema:

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i = \sum_i g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i = \frac{N}{f} \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i = -\frac{N}{f} \frac{\partial}{\partial \beta} \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$\rightarrow E = -N \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V = NkT^2 \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V$$

Anàlogament, la capacitat calorífica,

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[ NkT^2 \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V \right] = 2NkT \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V + NkT^2 \left( \frac{\partial^2 \ln f}{\partial T^2} \right)_V$$

## 13. Factorització de la funció de partició.

### 13.1. Factorització de la funció de partició de translació i interna

Sempre que l'energia  $\epsilon_i$  pugua ser escrita com una suma d'energies (per exemple energia de translació més energia interna), la funció de partició serà producte de les funcions de partició corresponents a cada mode d'energia. En efecte,

$$f = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j} = \sum_k \sum_l e^{-\beta(\epsilon_k^{trans} + \epsilon_l^{int})} = \sum_k e^{-\beta \epsilon_k^{trans}} \sum_l e^{-\beta \epsilon_l^{int}} = f_{trans} f_{int}$$

En general, si l'energia és suma de translació, rotació, vibració, contribució electrònica i contribució nuclear, podem calcular per separat cadascuna de les funcions de partició i obtenir la funció de partició total com el producte de les funcions de partició dels diferents modes d'energia.

### 13.2. Funció de partició del punt zero

Definim funció de partició del punt zero mitjançant l'expressió  $f_0 = e^{-\beta \epsilon_0}$ . Per tant, si l'energia pot ser suma de translació, rotació, vibració, contribució electrònica i contribució nuclear, també la funció en el punt zero serà suma de les energies del punt zero dels diferents modes,  $\epsilon_0 = \epsilon_0^{trans} + \epsilon_0^{vib} + \epsilon_0^{rot} + \epsilon_0^{elec} + \epsilon_0^{nuc}$ , i la funció de partició del punt zero quedarà també factoritzada:  $f_0 = f_0^{trans} \cdot f_0^{vib} \cdot f_0^{rot} \cdot f_0^{elec} \cdot f_0^{nuc}$ . Mentre no s'indique un altra cosa, considerarem les funcions de partició respecte del seu nivell basal, es a dir:

$$\tilde{f} = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j} = \sum_j e^{-\beta(\epsilon_j - \epsilon_0)} e^{-\beta \epsilon_0} = e^{-\beta \epsilon_0} f = f_0 \cdot f$$

### 13.3. Un exemple: càlcul de la funció de partició vibracional

Les energies d'un oscil·lador harmònic, respecte del seu nivell basal, venen determinades per:  $E_n - E_0 = nh\nu$ . A més, no hi ha degeneració. Aleshores,

$$f = \sum_{n=1}^{\infty} \left( e^{-h\nu/kT} \right)^n$$

Si anomenem  $x = e^{-h\nu/kT}$ , tenim que  $f = 1 + x + x^2 + \dots = \frac{1}{1-x}$ . Am la qual cosa

tenim la funció de partició vibracional en la forma:

$$f = \frac{1}{1 - e^{-h\nu/kT}}$$

## Problemes.

- Suposeu que, per a cert tipus de molècules, els nivell d'energia permesos són  $0, \omega, 2\omega, 3\omega, \dots$  i no estan degenerats. Considereu un sistema format per 6 molècules d'aquest tipus. **a)** Quines distribucions estan associades amb una energia total  $3\omega$ ? **b)** Avalueu el nombre de complexions  $\Omega_D$  associades a cadascuna de les distribucions obtingudes. **c)** Calculeu la probabilitat de les distribucions compatibles amb una energia  $3\omega$ .
- Dos dels nivells energètics d'una molècula són:  $\varepsilon_1 = 6.1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  i  $\varepsilon_2 = 8.4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Les corresponents degeneracions són  $g_1=3$  i  $g_2=5$ . Quina és la proporció dels números de distribució  $\bar{n}_1/\bar{n}_2$  en un conjunt d'aquestes molècules quan la temperatura és: **a)** 300K, **b)** 3000K.
- Per al cas d'un sistema que obeeix la llei de Maxwell-Boltzman, demostreu que  $\ln \Omega_{D_0} = N \ln f + \beta E$ . On  $\Omega_{D_0}$  és el nombre de complexions del sistema per a la distribució més probable,  $f$  és la funció de partició molecular i  $E$  és l'energia total del sistema. Calculeu  $\Omega_{D_0}$  per a un mol d'argó a 400 K i 1 atm de pressió (en aquestes condicions assumiu que  $f = 12.4 \cdot 10^{30}$  i suposeu  $U=E=\frac{3}{2}RT$ ).
- La magnitud  $\beta$  que apareix en la llei de distribució de Maxwell-Boltzman,  $\bar{n}_i = \frac{N}{f} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ , està relacionada amb la temperatura i té el mateix valor en dos sistemes en equilibri tèrmic entre si. Considereu dos sistemes en contacte tèrmic. El nombre de complexions del conjunt vindrà donat per

$$\Omega_D = \left( N'! \prod_i \frac{(g_i')^{n_i'}}{n_i'!} \right) \left( N''! \prod_i \frac{(g_i'')^{n_i''}}{n_i''!} \right)$$

La distribució més probable s'obtindrà fent

$$d \ln \Omega_D = \sum \frac{\partial \ln \Omega_D}{\partial n_i'} dn_i' + \sum \frac{\partial \ln \Omega_D}{\partial n_i''} dn_i'' = 0$$

subjecte a les restriccions

$$\sum n_i' = N' = \text{constant} \quad \sum n_i'' = N'' = \text{constant}$$

$$\sum n_i' \varepsilon_i' + \sum n_i'' \varepsilon_i'' = E' + E'' = \text{constant}$$

Apliqueu el mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange per tal d'obtenir les lleis de distribució de Maxwell-Boltzman que ens donen els números de d'ocupació  $\bar{n}'$  i  $\bar{n}''$  corresponents a la distribució més probable  $\Omega_{D_0}$

$$\bar{n}' = \frac{N'}{f'} g_i' e^{-\beta \varepsilon_i'}$$

$$\bar{n}'' = \frac{N''}{f''} g_i'' e^{-\beta \varepsilon_i''}$$

- El valor mitjà d'una magnitud  $X$  s'obté mitjançant l'expressió (1). Emprant la llei de Maxwell-Boltzman (2), s'obté el valor mitjà d' $X$  per a la distribució més probable (3). A partir de l'expressió (2) demostreu que el valor mitjà de l'energia per molècula és (4). (Pot demostrar-se que per a sistemes macroscòpics  $\overline{(\bar{X})} = \bar{X}$ ).

$$\bar{X} = \frac{\sum_i n_i X_i}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

$$\bar{n}_i = \frac{N}{f} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (2)$$

$$\overline{(\bar{X})} = \frac{\sum_i \bar{n}_i X_i}{\sum_i \bar{n}_i} \quad (3)$$

$$\overline{(\bar{\varepsilon})} = \bar{\varepsilon} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

- Tenint en compte la definició de valor mitjà del problema anterior i l'expressió (5), demostreu que el valor mitjà  $\bar{\varepsilon}^2$  ve donat per l'expressió (6).

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

$$\bar{\varepsilon}^2 = kT^2 \left( \frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right)_V + (\bar{\varepsilon})^2 \quad (6)$$

## Problemes de repàs.

- (a) Mitjançant raonaments de combinatòria deriveu la fórmula del nombre de complexions de la distribució de Fermi-Dirac. (b) Calculeu, en aquest cas, la distribució més probable.
- Calculeu el nombre de complexions que resulten en distribuir 10 partícules distingibles en 3 nivells d'energia, de manera que  $n_0 = 4$ ,  $n_1 = 5$  i  $n_2 = 1$  (a) si les degeneracions són  $g_0 = 1$ ,  $g_1 = 2$  i  $g_2 = 3$  (b) si els nivells són no degenerats.
- Considereu un sistema de  $N$  partícules distribuïdes en 2 nivells no degenerats  $\varepsilon_0 = 0$  i  $\varepsilon_1 = \varepsilon$  J. (a) Si l'energia interna és  $U = N\varepsilon/3$  J., determineu la temperatura. (b) Si la temperatura és  $T = \varepsilon$  K, determineu l'energia interna.