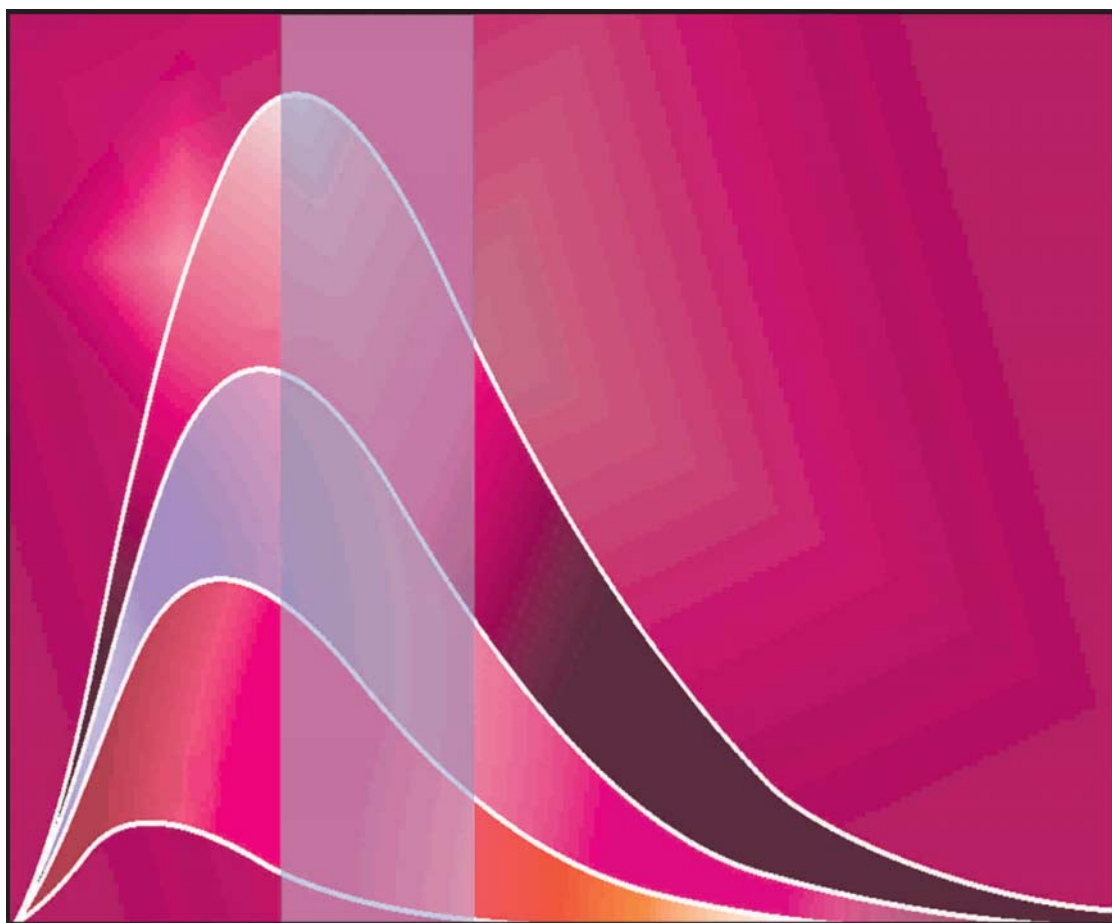


Curso de Física Estadística

Jordi Ortín Rull
José María Sancho Herrero



CURSO DE FÍSICA ESTADÍSTICA

Jordi Ortín Rull
José María Sancho Herrero

Publicacions i Edicions



UNIVERSITAT DE BARCELONA



ÍNDICE GENERAL

Prefacio	15
I FUNDAMENTOS	17
1. Introducción	19
1.1. Generalidades	19
1.1.1. <i>Ejemplo: la capacidad calorífica</i>	20
1.2. Fundamentación y estructura	21
1.3. Breve perspectiva histórica	24
1.4. Conceptos necesarios	26
2. Teoría de colectividades. La colectividad microcanónica	27
2.1. Introducción	27
2.1.1. <i>Macroestados y microestados</i>	27
2.1.2. <i>Teoría de colectividades</i>	28
2.2. Postulados de la colectividad microcanónica	29
2.2.1. <i>Postulado de equiprobabilidad a priori</i>	30
2.2.2. <i>Postulado sobre el número de microestados, Ω, en el equilibrio</i>	30
2.2.3. <i>Postulado de compatibilidad con la termodinámica</i>	30
2.3. Equilibrio termodinámico en la colectividad microcanónica	31
2.3.1. <i>Entropía de Boltzmann</i>	34
2.4. Cálculo del número de microestados en la colectividad microcanónica	36
2.4.1. <i>Microestados discretos</i>	36
2.4.2. <i>Microestados continuos</i>	36
3. La colectividad canónica	39
3.1. Introducción	39
3.2. Equilibrio de un sistema en contacto con un baño térmico	40
3.2.1. <i>Probabilidad del estado de energía E_r</i>	40
3.2.2. <i>Valor medio y fluctuaciones de la energía</i>	42
3.3. Colectividad canónica y termodinámica	42
3.4. Equivalencia entre las colectividades microcanónica y canónica	43
3.5. Bajas y altas temperaturas	44

3.6.	Grados de libertad, separabilidad y temperaturas características	45
3.7.	Clasificación de los grados de libertad	46
3.7.1.	<i>Estadísticas clásica y cuántica</i>	47
3.7.2.	<i>Energías discretas y continuas</i>	48
3.7.3.	<i>Clasificación de los sistemas estadísticos</i>	48
3.8.	La colectividad canónica en la estadística clásica–continua . . .	49
3.8.1.	<i>Gas de partículas que obedecen la mecánica clásica</i> . . .	49
3.8.2.	<i>Sistemas de partículas localizadas</i>	51
3.9.	Teorema de equipartición de la energía	51
4.	La colectividad macrocanónica	55
4.1.	Introducción	55
4.2.	Equilibrio de un sistema en contacto con un baño térmico y un <i>reservoir</i> de partículas	56
4.2.1.	<i>Fluctuaciones de energía y número de partículas en la colectividad macrocanónica</i>	58
4.3.	Colectividad macrocanónica y termodinámica	60
4.4.	Equivalencia entre colectividades	61
4.5.	Función de partición macrocanónica de un sistema ideal	62
5.	Mecánica estadística cuántica	63
5.1.	Introducción	63
5.2.	La matriz densidad	64
5.2.1.	<i>Propiedades de la matriz densidad</i>	64
5.2.2.	<i>Estado estacionario</i>	65
5.3.	Las colectividades cuánticas	65
5.3.1.	<i>La colectividad microcanónica</i>	65
5.3.2.	<i>La colectividad canónica</i>	66
5.3.3.	<i>La colectividad macrocanónica</i>	67
5.4.	Sistemas de partículas idénticas y condiciones de simetría . . .	68
5.4.1.	<i>Funciones de onda</i>	68
5.4.2.	<i>Teorema de la conexión spin–estadística</i>	69
5.4.3.	<i>Principio de exclusión de Pauli</i>	70
5.4.4.	<i>Ejemplos</i>	70
5.4.5.	<i>Funciones de onda de un sistema de N partículas idénticas libres</i>	71
5.4.6.	<i>Ejemplos</i>	73
5.5.	Función de partición canónica de un sistema ideal	76
5.6.	Función de partición macrocanónica de un sistema ideal	79
5.6.1.	<i>Notación unificada de las tres estadísticas</i>	82
5.7.	Estadística de los números de ocupación de los estados monoparticulares	82
5.7.1.	<i>Valor medio del número de ocupación</i>	82

5.7.2. Fluctuaciones del número de ocupación	83
5.7.3. Límite clásico	84
5.8. Límite continuo y gases ideales cuánticos	85
II APLICACIONES	87
6. Gas ideal monoatómico en la colectividad microcanónica	89
6.1. Introducción	89
6.1.1. Propiedades macroscópicas de un gas ideal	90
6.1.2. Modelo microscópico de un gas ideal monoatómico	90
6.2. Gas ideal en la colectividad microcanónica	90
6.2.1. Gas ideal de partículas que obedecen a la mecánica clásica: cómputo del número de microestados	91
6.2.2. Gas ideal de partículas que obedecen a la mecánica cuántica: cómputo del número de microestados	92
6.2.3. Propiedades termodinámicas del gas ideal	95
6.3. Complemento: volumen y superficie de una hiperesfera de radio r en n dimensiones	97
6.4. Ejercicios	98
7. Defectos puntuales en sólidos	99
7.1. Introducción	99
7.2. Vacantes de Schottky	101
7.3. Intersticios de Frenkel	102
7.4. Ejercicios	103
8. Mezcla ideal de gases perfectos. Paradoja de Gibbs	105
8.1. Introducción	105
8.2. Gas ideal en la colectividad canónica	106
8.2.1. Partículas libres que obedecen a la mecánica clásica	106
8.2.2. Partículas libres que obedecen a la mecánica cuántica	107
8.2.3. Propiedades termodinámicas	108
8.3. Entropía de mezcla y paradoja de Gibbs	108
8.3.1. Estudio termodinámico	108
8.3.2. Estudio mecánico-estadístico	110
8.4. Ejercicios	111
9. Paramagnetismo clásico y cuántico	113
9.1. Introducción	113
9.1.1. Aspectos macroscópicos del paramagnetismo	114
9.1.2. Elementos microscópicos del paramagnetismo	114
9.2. Paramagnetismo cuántico	116
9.3. Paramagnetismo clásico	118
9.4. Desimanación adiabática	119
9.5. Ejercicios	121

10. Vibraciones en sólidos	123
10.1. Introducción	123
10.2. Resultados experimentales	123
10.3. Sólido ideal y modos normales	124
10.4. Modelo de Einstein	126
10.5. Modelo de Debye	127
10.6. Cadena lineal armónica	129
10.7. Ejercicios	133
11. Equilibrio sólido-vapor	135
11.1. Introducción y resultados genéricos	135
11.2. Modelo A (sólido de Einstein y gas ideal)	137
11.3. Modelo B (sólido con vacantes y gas ideal)	138
11.4. Ejercicios	140
12. Gas de moléculas diatómicas	141
12.1. Introducción	141
12.2. Grados de libertad electrónicos	143
12.3. Molécula AB: grados de libertad del núcleo	144
12.4. Hamiltoniano de los grados de libertad vibracionales y rota- cionales de una molécula diatómica	144
12.5. Grados de libertad vibracionales	146
12.6. Molécula AB: grados de libertad rotacionales	148
12.7. Gas ideal de moléculas AB: comportamiento asintótico de la capacidad calorífica	150
12.8. Molécula homonuclear, AA: acoplamiento entre los grados de libertad del núcleo y los grados de libertad rotacionales	152
12.8.1. <i>Análisis clásico</i> ($T \gg \Theta_r$)	152
12.8.2. <i>Análisis cuántico</i> ($T \not\gg \Theta_r$)	153
12.9. Ejercicios	155
13. Radiación térmica: gas de fotones	157
13.1. Introducción	157
13.2. Distribución de la energía del espectro de radiación	158
13.3. Presión de radiación	161
13.4. Otras propiedades termodinámicas	162
13.5. Deducción de la densidad espectral por el método de Planck	163
13.6. Ejercicios	165
14. Gases ideales cuánticos en dimensión dos	167
14.1. Introducción	167
14.2. Gas ideal de bosones	168
14.2.1. <i>Potencial químico de los bosones</i>	168
14.2.2. <i>Comportamiento asintótico de la energía</i>	169
14.2.3. <i>Solución exacta de la energía</i>	170

14.3. Gas ideal de fermiones	170
14.3.1. <i>Potencial químico de los fermiones</i>	170
14.3.2. <i>Comportamiento asintótico de la energía</i>	171
14.3.3. <i>Cálculo exacto de la energía</i>	173
14.4. Ecuaciones de estado	174
14.5. Ejercicios	175
15. Condensación de Bose–Einstein	177
15.1. ¿Qué es y cómo aparece la condensación?	177
15.2. Coexistencia de fases e isothermas	179
15.3. Ejercicios	183
 III APÉNDICES	185
A. Compendio de fundamentos físicos	187
A.1. Mecánica clásica	187
A.1.1. <i>Partículas libres</i>	187
A.1.2. <i>Oscilador armónico</i>	188
A.1.3. <i>Péndulo esférico</i>	189
A.1.4. <i>Sistema de dos partículas en interacción</i>	189
A.2. Mecánica cuántica	190
A.2.1. <i>Partícula libre en una caja cúbica de lado L</i>	191
A.2.2. <i>Partícula libre ultrarrelativista</i>	193
A.2.3. <i>Oscilador armónico tridimensional</i>	194
A.3. Electromagnetismo	195
A.3.1. <i>Partícula con momento dipolar en presencia de un campo externo</i>	195
A.3.2. <i>Ondas electromagnéticas en una cavidad. Fotones</i>	195
A.4. Vibraciones atómicas en sólidos. Fonones	197
A.4.1. <i>Modelo de Einstein</i>	198
A.4.2. <i>Modelo de Debye</i>	198
A.4.3. <i>Cadena lineal armónica</i>	201
B. Resumen de termodinámica	205
B.1. Conceptos básicos y definiciones	206
B.2. Principios de la termodinámica	207
B.3. Funciones respuesta	209
B.4. Sistema aislado	210
B.5. Sistema en equilibrio con un baño térmico	211
B.6. Sistema en equilibrio con un baño térmico y de partículas	213
B.7. Magnitudes termodinámicas de un sistema magnético	215
B.8. Condiciones de equilibrio de sistemas heterogéneos y pluricomponentes	216
B.8.1. <i>Equilibrio de fases</i>	216

<i>B.8.2. Equilibrio químico</i>	217
B.9. Límite termodinámico	218
C. Elementos de teoría de la probabilidad	219
C.1. Permutaciones y combinaciones	219
C.2. Funciones de distribución	221
<i>C.2.1. Variables aleatorias discretas</i>	221
<i>C.2.2. Variables aleatorias continuas</i>	222
<i>C.2.3. Probabilidad conjunta y probabilidad marginal</i>	222
C.3. Ejemplos de distribuciones	222
<i>C.3.1. Distribución exponencial</i>	222
<i>C.3.2. Distribución binomial</i>	224
<i>C.3.3. Distribuciones normal y gaussiana</i>	225
<i>C.3.4. Distribución de Poisson</i>	227
 BIBLIOGRAFÍA	 228
 ÍNDICE DE MATERIAS	 231

PREFACIO

El presente *Curso de Física Estadística* cubre los contenidos de la materia troncal del mismo nombre de la licenciatura de Física en España. Como libro de texto está dirigido primordialmente a los estudiantes de segundo ciclo de dicha licenciatura, si bien será útil también como libro de consulta a estudiantes de otras especialidades científicas, especialmente de química. Se trata de un curso introductorio y troncal, centrado en el desarrollo de la teoría de colectividades para los sistemas en equilibrio y su aplicación a sistemas en que sus constituyentes fundamentales no interaccionan, que se conocen como sistemas ideales. Pretende proporcionar al estudiante una buena formación básica, para abordar las ampliaciones de esta disciplina en posteriores asignaturas optativas.

El libro está motivado por una serie de aspectos pedagógicos que echamos en falta en los libros de texto de esta materia. El aspecto más importante es la voluntad de separar claramente los *fundamentos* teóricos de las *aplicaciones* a sistemas concretos. Pensamos que mezclar el formalismo teórico con aplicaciones particulares, o introducir técnicas de cálculo específicas a cada aplicación, sin explicar su generalidad, desorienta a los estudiantes y les dificulta la elección del esquema teórico adecuado para afrontar el estudio de un problema nuevo. Por ello, con objeto de potenciar la formación conceptual de los estudiantes, hemos separado estos dos elementos.

Así, los *fundamentos* se presentan en una primera parte del curso, en forma sucinta pero con la generalidad necesaria para abordar posteriormente el estudio de cualquier sistema mecánico-estadístico. Hacemos especial énfasis en los aspectos fundamentales que deben guiar dicho estudio.

En cada uno de los capítulos de la segunda parte del libro, dedicada a las *aplicaciones*, se presenta el estudio completo de un sistema físico particular. En esta parte el énfasis se pone en la elección del esquema teórico más adecuado en cada caso, los cálculos y aproximaciones necesarios para llegar a la solución, y la interpretación de los resultados. Cada capítulo de esta parte se completa con algunos ejercicios propuestos.

El libro contiene una tercera parte de *apéndices*, en que se pone a disposición del estudiante un recordatorio de los fundamentos físicos y matemáticos

necesarios para el tratamiento estadístico de los sistemas considerados. De esta forma el texto es prácticamente autocontenido.

En la preparación del texto nos hemos guiado por nuestra experiencia como docentes de la licenciatura en Física de la Universidad de Barcelona. Es el resultado del trabajo de los últimos tres años, en que ambos autores hemos impartido la asignatura troncal Física Estadística, de 7,5 créditos, a un total de unos doscientos estudiantes por año. Deseamos que el libro sea de utilidad como texto básico de trabajo a los futuros estudiantes de esta materia. Estamos convencidos de que asimilando razonablemente el material de este curso tendrán la formación adecuada para abordar problemas de física estadística de mucha mayor complejidad.

Queremos agradecer a los profesores de nuestro departamento las numerosas conversaciones sobre temas de física estadística que de un modo u otro se ven reflejadas en el contenido del curso. Estamos particularmente agradecidos a Rolf Tarrach por sus comentarios al capítulo 5. También agradecemos a Ángel Sánchez, de la Universidad Carlos III, y a Raúl Toral, de la Universidad de las Islas Baleares, la lectura crítica de algunos capítulos.

Este texto se enmarca en las actividades del *Grup d'Innovació Docent en Termodinàmica i Física Estadística* de la Universidad de Barcelona.

Jordi Ortín, José María Sancho.
Barcelona, junio de 2001.

Parte I

FUNDAMENTOS

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

La física estadística (llamada también mecánica estadística o termodinámica estadística) es aquella parte de la física que tiene como objetivo conectar la física microscópica, caracterizada por partículas o unidades elementales y sus interacciones, con el mundo macroscópico, objeto de estudio de la termodinámica. Pretende entender cómo ciertas propiedades macroscópicas de los cuerpos extensos formados por un inmenso número de partículas (sólidos, líquidos, gases...) dependen de sus constituyentes microscópicos y sus interacciones.

Por una parte el mundo microscópico está bien descrito por la mecánica clásica, la mecánica cuántica y el electromagnetismo. Por su parte el mundo macroscópico está bien caracterizado por la termodinámica y la física de los medios continuos, principalmente. La termodinámica da predicciones muy útiles sobre relaciones entre magnitudes macroscópicas pero no determina cómo éstas son consecuencia de las propiedades de los constituyentes microscópicos. El papel de la física estadística es establecer esta conexión. Mientras que un sistema macroscópico está formado por un ingente número de subsistemas, partículas o grados de libertad, el conjunto de cuyas ecuaciones dinámicas es imposible de resolver matemáticamente, resulta que para describir las propiedades macroscópicas únicamente son necesarias unas pocas variables. Nos encontramos, pues, ante un problema de reducción de variables. Para abordarlo, además de los fundamentos microscópicos, la física estadística necesita de forma natural de herramientas matemáticas adecuadas, como son el cálculo de probabilidades y la estadística matemática.

La física estadística, en definitiva, es una parte de la física indisolublemente conectada al resto de disciplinas que forman parte de esta ciencia. Su estudio requiere por ello una buena preparación previa en termodinámica, electromagnetismo, mecánica clásica y mecánica cuántica.

Para apreciar más claramente dónde se sitúa la física estadística respecto a la termodinámica y a las disciplinas de la física microscópica, vamos a explicar a continuación qué aportan cada una de ellas al estudio de una magnitud

térmica en particular como es la capacidad calorífica.

1.1.1. *Ejemplo: la capacidad calorífica*

La capacidad calorífica es una magnitud importante porque es a la vez sensible a detalles microscópicos y medible experimentalmente. A los efectos de esta explicación no será necesario distinguir entre la capacidad calorífica a volumen constante o a presión constante, C_v o C_p respectivamente (ecuaciones (B.7) y (B.8)).

Experimentalmente podemos estudiar la dependencia de esta magnitud en función de T , y encontramos una gran variedad de comportamientos:

- (a) Para un gas noble, la capacidad calorífica es constante en un intervalo de temperaturas muy amplio.
- (b) Para un sólido cristalino la capacidad calorífica tiende a cero para T muy bajas, y luego va creciendo con la temperatura hasta alcanzar un valor constante a altas temperaturas (ley de Dulong y Petit).
- (c) En un sólido paramagnético encontramos que la capacidad calorífica exhibe un máximo pronunciado a una cierta temperatura relativamente baja (pico Schottky).
- (d) Existen sistemas en los que la capacidad calorífica presenta anomalías notables. Por ejemplo, tanto cerca del punto crítico de la transición de fase líquido-vapor, como cerca del punto de Curie de la transición paramagnética-ferromagnética, la capacidad calorífica exhibe una divergencia.

A pesar de esta diversidad de comportamientos, la termodinámica nos dice cómo medir la capacidad calorífica experimentalmente y cómo calcularla a partir de un potencial termodinámico. También nos dice que ha de estar relacionada de una forma muy determinada con otras propiedades del sistema como el coeficiente de dilatación térmica, la compresibilidad, etc., que se obtienen de la ecuación de estado. Sin embargo no nos dice cómo obtener explícitamente ni el potencial termodinámico ni la ecuación de estado, por lo que no podemos conocer la forma funcional de la capacidad calorífica en función de las variables termodinámicas del sistema.

En cambio, la física microscópica nos ilustra sobre qué tipo de estructura interna de los sistemas anteriores podría ser responsable del comportamiento observado de esta magnitud:

- (a) Tenemos un sistema formado por partículas *casi* libres cuya única magnitud relevante es la energía cinética. La mecánica clásica es aquí el marco teórico microscópico.

- (b) Podemos suponer ahora que los átomos del sólido tienen energía cinética vibracional e interaccionan entre ellos a través de un potencial que podemos suponer armónico. Ahora necesitamos la mecánica cuántica, aunque únicamente resultan relevantes los aspectos de cuantización de la energía.
- (c) En este caso la energía cinética y de interacción no son muy relevantes y lo importante esperamos que sea la interacción entre el campo magnético externo y los momentos magnéticos internos de los átomos o moléculas del sólido paramagnético. Aquí debemos usar lo que nos dice la mecánica cuántica sobre cuantización del momento angular intrínseco de los componentes microscópicos.
- (d) Esta situación es ciertamente más difícil, pero se puede asegurar que la cantidad relevante es el potencial de interacción entre partículas, principal responsable de la existencia de una *transición de fase* y en consecuencia de la divergencia observada. El problema es muy difícil de resolver matemáticamente, pero como punto de partida basta la mecánica clásica.

Hemos visto por tanto cómo diferentes comportamientos se corresponden con mecanismos microscópicos también diferentes.

Los métodos habituales de la física microscópica no son factibles ni adecuados para estudiar un sistema macroscópico, formado por $N \simeq 10^{23}$ partículas. Es la física estadística, usando sus propios axiomas, la encargada de poder explicar cómo tan variado comportamiento macroscópico es consecuencia directa de una determinada estructura e interacción microscópica.

En todos los casos, el método de operar de la física estadística es el mismo. Usando la información microscópica, hay que calcular alguno de los potenciales termodinámicos (entropía, energía libre de Helmholtz o energía libre de Gibbs) y a partir de él encontrar la ecuación de estado del sistema y sus propiedades termodinámicas, tales como capacidades caloríficas, compresibilidades, susceptibilidades, etc.

1.2. Fundamentación y estructura

Podríamos pensar que, dadas las partículas del sistema y sus interacciones, el comportamiento macroscópico queda ya determinado y por tanto no se necesita una nueva disciplina. Las simulaciones numéricas de la dinámica clásica de N partículas son un buen ejemplo.

Sin embargo las cosas no son tan simples. Ciertamente obtenemos resultados numéricos *exhaustivos* y *correctos* pero nos hemos alejado de nuestro verdadero objetivo: entender el *porqué* y el *cómo* emergen los comportamientos cooperativos macroscópicos de la materia. Para poder hacer esta conexión se necesitan axiomas nuevos, que fundamentan la física estadística.

Aunque existen diferentes alternativas, en este curso seguiremos el método de la *teoría de colectividades* de Gibbs. Aún dentro de esta teoría hay diversas formulaciones que parten de axiomas diferentes: postulado de equiprobabilidad a priori, método de la distribución más probable, maximización de la entropía, etc. Nosotros seguiremos la primera de estas formulaciones.

La física estadística puede dividirse en dos grandes cuerpos de doctrina, según estudie propiedades de sistemas en equilibrio termodinámico o fuera del equilibrio:

- *La física estadística de equilibrio* es una teoría bien establecida y elaborada. En un primer estadio, que se corresponde con la materia desarrollada en este curso, aborda problemas de sistemas ideales (sin interacción entre los constituyentes microscópicos del sistema) o reducibles a sistemas ideales, que sirven de base para el estudio de problemas más complejos en que la interacción es importante.
- *La física estadística de no equilibrio* está todavía por fundamentar de una manera comúnmente aceptada. En su estado actual es un conjunto de teorías parciales adaptadas a situaciones concretas: teoría cinética, teoría de distribuciones de no equilibrio, teoría de la respuesta lineal, etc.

La *física estadística de equilibrio* puede dividirse a su vez en dos grandes partes: *física estadística clásica* y *física estadística cuántica*. Esta división, sin embargo, no es equivalente a la separación que se hace, por ejemplo, entre mecánica clásica y mecánica cuántica.

(a) Física estadística cuántica

El sistema viene descrito por el hamiltoniano cuántico, que en algunos casos tiene la misma forma que su correspondiente hamiltoniano clásico. A nivel de este curso es importante el conocimiento de las simetrías de las funciones propias, soluciones del problema, y el conocimiento de los valores propios que representan los niveles cuantizados de la energía del sistema y su degeneración.

La característica fundamental de esta estadística es que tiene en cuenta la *coherencia cuántica*. Desde un punto de vista cuántico, las partículas idénticas de un sistema son mutuamente indistinguibles. Por esta razón, la función de onda que describe estos sistemas debe cumplir condiciones de simetría muy restrictivas. Estas condiciones dependen del *spin* de las partículas, que quedan clasificadas como bosones o fermiones.

Como ejemplos podemos citar los gases cuánticos, en particular el gas de átomos bosónicos con masa y el gas de electrones (fermiones) en un metal.

(b) Física estadística clásica

La característica fundamental de esta estadística es que *no* tiene en cuenta la coherencia cuántica. Esta estadística se divide en dos partes:

- Sistemas con hamiltoniano clásico, que depende de variables canónicas conjugadas continuas. Para estos sistemas no sólo interesa conocer el hamiltoniano sino también el dominio de existencia de las variables, contenido en el dominio de los números reales.
- Sistemas con hamiltoniano cuántico. Ahora sólo se necesita el conocimiento de los valores propios que representan los niveles cuantizados de la energía del sistema y su degeneración.

Como ejemplos representativos de este grupo señalamos dos: el problema de las vibraciones en sólidos ideales (modelos de Einstein y Debye), y el estudio del sólido paramagnético.

Una idea central de este curso, que lo diferencia de la mayoría, es separar el formalismo de las aplicaciones. En la primera parte, de forma resumida pero completa, se presenta el cuerpo principal de la fundamentación, y en la segunda parte se desarrollan las aplicaciones a sistemas concretos usando únicamente los fundamentos introducidos. La tabla 1.1 ilustra el orden en que se encadenan metodológicamente las lecciones del curso. Asociada a cada lección de la parte de fundamentos hay una o varias lecciones de aplicaciones.

La primera parte del curso se dedica a la fundamentación de la física estadística de equilibrio. En los primeros capítulos (2, 3 y 4) desarrollamos el formalismo adecuado (i) a sistemas clásicos y (ii) a sistemas cuánticos en que los aspectos cuánticos se reflejan únicamente en la discretización de los niveles de energía, sin efectos de coherencia cuántica. Este formalismo, en la práctica, describe correctamente las situaciones más comunes. Debe permitir al alumno familiarizarse con la nomenclatura y las diferentes técnicas matemáticas. Posteriormente este aparato matemático se generaliza a los sistemas con coherencia cuántica (capítulo 5). Esto completa el formalismo.

La segunda parte del curso se dedica al estudio de las aplicaciones del formalismo a sistemas concretos de especial relevancia. Se tratan únicamente sistemas ideales, en que los constituyentes elementales no interactúan, o sistemas con interacción que admiten una reformulación como sistemas ideales. En los primeros seis capítulos de esta segunda parte se abordan problemas sin coherencia cuántica, en la colectividad microcanónica (capítulos 6 y 7), canónica (capítulos 8 al 10) y macrocanónica (capítulo 11). Finalmente, los problemas que requieren un uso explícito de las estadísticas cuánticas se tratan en los capítulos 12 al 15.

Cuadro 1.1: Estructura del presente curso.

Curso de Física Estadística	
Parte I: Fundamentos	Parte II: Aplicaciones
1. Introducción	
2. La colectividad microcanónica	6. Gas ideal monoatómico 7. Defectos puntuales en sólidos
3. La colectividad canónica	8. Mezcla de gases y paradoja de Gibbs 9. Paramagnetismo clásico y cuántico 10. Vibraciones en sólidos
4. La colectividad macrocanónica	11. Equilibrio sólido-vapor
5. Mecánica estadística cuántica	12. Gas de moléculas diatómicas 13. Radiación térmica: gas de fotones 14. Gases ideales cuánticos 15. Condensación de Bose-Einstein
Apéndice A: Resumen de fundamentos físicos	
Apéndice B: Resumen de termodinámica	
Apéndice C: Elementos de teoría de la probabilidad	

A un estudiante nuevo en esta disciplina, el camino propuesto le ayuda a asimilar mejor el cuerpo de doctrina principal de la física estadística. Posteriormente, si le interesa esta parte de la física, puede abordar el estudio de sistemas en interacción, clásicos o cuánticos, desde una perspectiva bien fundamentada.

1.3. Breve perspectiva histórica

Encontrar una explicación de los fenómenos macroscópicos en la Naturaleza, a partir de su supuesta estructura microscópica, es uno de los objetivos fundamentales de la física. El otro objetivo fundamental es precisamente conocer esos constituyentes microscópicos y sus interacciones.

En este contexto, ya desde el 1600 aproximadamente se trató de encontrar explicaciones sobre el comportamiento macroscópico de la materia suponiendo que estaba formada por partículas muy pequeñas que obedecían a las ecuaciones de la mecánica clásica. Este modo de operar dio lugar a una parte de la física llamada *teoría cinética*, en principio aplicable tanto a sistemas en equilibrio como fuera del equilibrio, que obtuvo logros muy remarcables. Actualmente sigue usándose principalmente en el estudio de los gases. Se logró así entender el comportamiento de los gases ideales y correcciones a los gases reales (ecuaciones de estado y energía interna). También se encontró la distribución de velocidades de las partículas de un gas en equilibrio (distribución de Maxwell)

y los coeficientes de transporte (conductividad eléctrica y térmica, y coeficientes de viscosidad y difusión) en un gas. La teoría cinética culminó con la ecuación de Boltzmann, hacia el 1900, para la distribución de probabilidad de las posiciones y velocidades de las partículas con interacción de un gas. Sin embargo esta teoría era de complicada extensión a los sistemas cuánticos y a los sistemas no mecanicistas, como por ejemplo, los sistemas magnéticos. Se necesitaba, pues, un marco teórico más general que fuera aplicable a todos los sistemas.

En 1902 Gibbs desarrolla su teoría de colectividades, que permite estudiar cualquier sistema macroscópico, siempre y cuando estén bien definidos sus constituyentes microscópicos y sus interacciones. La teoría de Gibbs se desarrolla prácticamente de forma simultánea a los trabajos de Einstein sobre mecánica estadística, que llegan a conclusiones análogas aunque parten de ideas más ligadas a la teoría cinética y a la constitución atómica de la materia. La teoría de colectividades de Gibbs es una teoría abstracta y muy general, que si bien es aplicable únicamente a sistemas en equilibrio termodinámico, ha podido incorporar en su esquema el estudio de sistemas cuánticos sin dificultad gracias a los trabajos de Bose, Einstein, Fermi y Dirac.

Los resultados de la física estadística son muy notables. Las propiedades de los gases reales clásicos pueden explicarse completamente usando únicamente fundamentación clásica. Los sistemas magnéticos también son abordables, si bien se ha de hacer uso de los fundamentos cuánticos. Fenómenos de bajas temperaturas, como la superfluidez y la superconductividad, típicamente cuánticos, se explican adecuadamente dentro de este marco.

La física estadística ha mostrado con éxito que las transiciones de fase y los fenómenos críticos tienen su origen en las interacciones microscópicas, y ha permitido entender cómo el comportamiento colectivo cerca de un punto crítico hace irrelevantes muchos detalles microscópicos del sistema.

Las técnicas de la física estadística son tan genéricas y potentes que se usan actualmente con gran éxito en el estudio de sistemas complejos (polímeros, cristales líquidos, redes neuronales...). En este sentido se ha convertido en una materia interdisciplinaria imprescindible.

Actualmente la física estadística se está convirtiendo en una disciplina de referencia para cualquier problema moderno que involucre muchos grados de libertad y del que se espera algún tipo de comportamiento cooperativo entre sus componentes, abarcando desde el funcionamiento del cerebro hasta el comportamiento social de los seres vivos, de los más pequeños como virus y bacterias hasta el hombre. Otros temas de actualidad que están atrayendo a los físicos estadísticos incluyen la dinámica del mercado bursatil y el tráfico de vehículos.

1.4. Conceptos necesarios

Dada la estrecha conexión de la física estadística con otras partes de la física, es conveniente tener frescos algunos conceptos de física y matemáticas necesarios para estudiar los sistemas macroscópicos. Presentamos a continuación una lista de temas que el alumno debería repasar y conocer antes de iniciar el estudio de esta disciplina.

- (a) *Termodinámica*: temperatura absoluta. Energía interna. Entropía. Energías libres de Helmholtz y de Gibbs. Condiciones de equilibrio termodinámico. Ecuación de estado, equilibrio entre fases y equilibrio en sistemas pluricomponentes. Funciones respuesta: compresibilidad de un gas, susceptibilidad magnética y capacidades caloríficas.
- (b) *Mecánica clásica*: hamiltoniano clásico de diferentes sistemas, variables canónicas conjugadas y espacio fásico.
- (c) *Mecánica cuántica*: hamiltoniano cuántico. Niveles de energía y degeneración. Simetrías de la función de onda y *spin*. Cuantización del momento angular.
- (d) *Mecánica relativista*: hamiltoniano de una partícula libre relativista.
- (e) *Electromagnetismo*: interacción de un dipolo eléctrico (magnético) con un campo eléctrico (magnético). Polarización, imanación, susceptibilidad magnética. Longitud de onda, frecuencia, energía y momento de las ondas electromagnéticas.
- (f) *Estadística y teoría de la probabilidad*: cálculo combinatorio, funciones de distribución discretas y continuas, cambios de variable, valor medio y varianza.

Por su importancia en este curso, el libro se completa con tres apéndices que cubren la mayoría de los puntos señalados. En el apéndice A se repasan nociones de mecánica clásica, cuántica y electromagnetismo. En el apéndice B se hace un repaso de la termodinámica de equilibrio, y en el apéndice C se recuerdan algunos conceptos necesarios de probabilidad y estadística.