

# Mecánica Estadística

16/05/2025

## Cuestiones

1. (1 punto) *Teorema de Liouville.* Un sistema de  $N$  partículas clásicas no interactuantes está confinado en una caja tridimensional de modo que su hamiltoniano es:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}.$$

El sistema está descrito por una función de distribución en el espacio de fases:

$$\rho(\{\vec{q}_i, \vec{p}_i\}, t) = A \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m}\right),$$

donde  $A$  es una constante de normalización.

- (a) Demuéstrese que la distribución en el espacio de fases  $\rho$  permanece constante a lo largo de la trayectoria del sistema en el tiempo,  $d\rho/dt = 0$ .  
(b) Interpretese este resultado a la luz del teorema de Liouville.

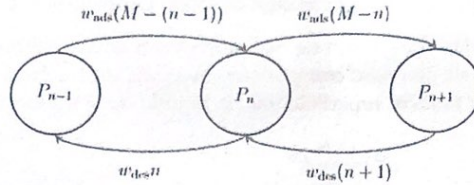
*Nota: Téngase en cuenta que*

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \sum_i \left[ \dot{q}_i \frac{\partial}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial}{\partial p_i} \right]$$

2. (1 punto) *Principio de entropía máxima de Jaynes.* Considérese una superficie formada por  $M$  nodos de adsorción que pueden adsorber como máximo una partícula por nodo, siendo  $N \leq M$  el número de partículas adsorbidas. Suponiendo que mediante el contacto con un reservorio se impone el número medio de partículas adsorbidas,  $\langle N \rangle/M = \text{cte.}$  y utilizando el principio de entropía máxima de Jaynes para la entropía por nodo, obténgase la distribución de probabilidad óptima de ocupación por sitio,  $p$ .
3. (1 punto) Considérese un sistema de partículas bosónicas en una caja de volumen  $V$  que siguen una relación de dispersión  $E(k) = Ak^\alpha$  donde  $\alpha < 3$  es un parámetro positivo. Obténgase una expresión de la temperatura de Bose  $T_B$  para la transición a la condensación de Bose-Einstein y analícese la fracción de partículas en el estado fundamental a  $T < T_B$ .
4. (1 punto) Considérese un gas de fotones en una cavidad de volumen  $V$  a una temperatura  $T$ . Demuéstrese que las fluctuaciones en el número medio de fotones divergen. ¿A qué puede deberse dicho resultado? ¿Puede el gas de fotones experimentar condensación de Bose-Einstein? Justifique la respuesta.

## Problemas

1. (1,5 puntos) *Adsorción localizada: evolución temporal.* Consideremos un sistema con  $M$  nodos de adsorción, donde cada uno puede estar vacío u ocupado por una partícula. Sea  $n$  el número de nodos ocupados a tiempo  $t$  y sea  $P_n(t)$  la probabilidad de un microestado en el que  $n$  nodos están ocupados. Si las tasas de transición entre microestados del sistema pueden escribirse como  $W(n|n+1) = w_{\text{ads}}(M-n)$  (adsorción) y  $W(n|n-1) = w_{\text{des}}n$  (desorción),



- escribese la ecuación maestra que describe la evolución temporal de  $P_n(t)$  y obténgase la relación de recurrencia para  $P_n$  en el estado estacionario.
- Estúdiase la evolución temporal del número medio de nodos ocupados

$$\langle n(t) \rangle = \sum_{n=0}^M n P_n(t)$$

y obténgase la ecuación cinética de Langmuir

$$\frac{d\theta}{dt} = w_{\text{ads}}(1-\theta) - w_{\text{des}}\theta$$

donde  $\theta = \langle n \rangle / M$  es la cobertura superficial.

*Nota: Téngase en cuenta que, en las condiciones del ejercicio,*

$$\sum_{n=0}^M (C_n^- P_{n-1} + C_n^0 P_n + C_n^+ P_{n+1}) = \sum_{n=0}^M P_n (C_{n+1}^- + C_n^0 + C_{n-1}^+)$$

- Si la superficie está en contacto con un gas ideal de partículas de masa  $m$  a la presión  $p$ , los procesos de adsorción y desorción pueden modelarse mediante la teoría cinética y expresiones de tasas activadas térmicamente. Así, la tasa de adsorción por sitio vacío es:

$$w_{\text{ads}} = S \cdot \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

donde  $S \in [0, 1]$  es el coeficiente de adherencia, y la de desorción  $w_{\text{des}} = \nu \cdot e^{-\beta E_{\text{des}}}$ , donde  $\nu$  es la frecuencia de intento y  $E_{\text{des}}$  la energía de desorción. Obténgase la isoterma de Langmuir como solución de equilibrio de la ecuación del apartado anterior:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp}, \quad \text{con} \quad K = \frac{S}{\nu} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \cdot e^{\beta E_{\text{des}}}$$

2. (1,5 puntos) *Adsorción localizada.* Consideremos una superficie formada por  $M$  nodos equivalentes y localizados cada uno de los cuales puede adsorber, de manera independiente, una partícula del adsorbato constituido por un gas ideal en contacto con la superficie a una presión  $P$ , temperatura  $T$  y potencial químico,  $\mu = \mu_0(T) + k_B T \ln P$ . Calcúlese la fracción de nodos,  $\theta = N/M$ , que se encuentra ocupada en el equilibrio en términos de la función de partición canónica de una partícula en el nodo,  $q(T)$ , represéntese gráficamente la isoterma de Langmuir obtenida y analícese los límites de alta y baja presión. Escribáse la expresión de  $q(T)$  en el caso en que el potencial en el que se encuentra adsorbida la partícula sea un potencial armónico tridimensional isótropo de frecuencia  $\omega_0$ .
3. (1,5 puntos) *Ondas de capilaridad.* Las ondas de capilaridad son ondas bidimensionales que se propagan en la superficie de un fluido con un único modo de oscilación. La relación de dispersión de estas ondas de tensión superficial en un líquido de densidad másica  $\rho_m$  y tensión superficial  $\sigma$  es

$$\omega^2 = \frac{\sigma}{\rho_m} k^3$$

- Obtégase la densidad de estados de las ondas de capilaridad.
  - Obtégase una relación análoga a la de Debye para la contribución a la capacidad calorífica por unidad de superficie de las ondas de capilaridad, teniendo en cuenta que el número de ondas en un sistema cerrado no es constante.
  - Obtégase la frecuencia de corte de las ondas (equivalente a la de Debye) y la temperatura asociada. Demuéstrese que la frecuencia es proporcional a  $\sqrt{\frac{\sigma}{m}}$  con  $m$  la masa de las partículas del fluido. Particularícese el problema para el caso del He líquido ( $\sigma = 0,352 \cdot 10^{-3}$  N/m y  $m_{He} = 6,646 \cdot 10^{-27}$  kg). Téngase en cuenta además que la densidad superficial de átomos del fluido puede expresarse como  $N/S = (\rho_m/m)^{2/3}$ .
4. (1,5 puntos) *Adsorción deslocalizada.* Considérese un gas ideal clásico de  $N$  átomos de masa  $m$  contenido en un recipiente de volumen  $V$  y superficie  $A$  en equilibrio térmico a la temperatura  $T$ . Una determinada fracción de los átomos se encuentran adsorbidos en la superficie del recipiente sobre la que pueden moverse libremente y sin interacción entre ellos. La energía de un átomo adsorbido es:

$$H(\vec{p}) = \frac{|\vec{p}|^2}{2m} - \epsilon_0$$

donde  $\vec{p}$  es el momento bidimensional y  $\epsilon_0$  la energía de adsorción.

- Calcúlese la función de partición canónica  $Z_S$  de los  $N_S$  átomos adsorbidos en la superficie y la función de partición canónica  $Z_V$  de los  $N_V$  átomos en el volumen.
- Calcúlese el potencial químico  $\mu_S$  de los  $N_S$  átomos adsorbidos en la superficie y el potencial químico  $\mu_V$  de los  $N_V$  átomos en el volumen del recipiente.
- Aplíquese la condición de equilibrio para calcular el número medio de átomos adsorbidos por unidad de superficie ( $N_S/A$ ) en función de  $T$  y de  $N_V/V$ .
- Obtégase la nueva relación entre el número medio de átomos adsorbidos en la superficie y el potencial químico, en caso de que la superficie estuviese formada por  $M$  zonas de adsorción, cada una de ellas de área  $S$  ( $A = MS$ ), que pueden estar ocupadas por un átomo o vacías y, en caso de estar ocupadas, dicho átomo puede moverse libremente por la correspondiente área  $S$ .

**Relaciones matemáticas de posible utilidad:**

**Aproximaciones**

$$\ln(N!) \approx N \ln(N) - N; \text{ para } N \rightarrow \infty$$

$$\ln(1 + \alpha x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} (\alpha x)^n$$

$$\ln(1 - \alpha x) = - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\alpha x)^n}{n}; \text{ para } 0 < x < 1$$

$$\ln(1 \pm x) \approx \pm x; \text{ para } |x| \ll 1$$

**Función  $\Gamma$**

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-x} dx;$$

$$\Gamma(x+1) = x\Gamma(x);$$

$$\Gamma(n+1) = n! \quad \forall n \in \mathbb{N}$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2} + n\right) = \frac{(2n)!}{4^n(n!)^2} \sqrt{\pi}; \quad \forall n \in \mathbb{N}$$

**Función  $\zeta$  de Riemann**

$$g_k(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n^k}$$

$$g_k(1) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^k} \equiv \zeta(k)$$

$$\frac{dg_k(\lambda)}{d\lambda} = \frac{1}{\lambda} g_{k-1}(\lambda)$$

$$\zeta(-1) = -\frac{1}{12}; \quad \zeta(0) = -\frac{1}{2}$$

$$\zeta\left(\frac{1}{2}\right) \approx -1,46; \quad \zeta(1) \rightarrow \infty$$

$$\zeta\left(\frac{3}{2}\right) \approx 2,61; \quad \zeta(2) = \frac{\pi^2}{6}$$

$$\zeta(3) \approx 1,20; \quad \zeta(4) = \frac{\pi^4}{90}$$

$$f_k(\lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{\lambda^n}{n^k}$$

**Integrales**

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x+b)^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2+bx+c} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2}{4a}+c}$$

$$I_n = \int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x^2} dx; \quad I_{n+2} = \frac{n+1}{2\alpha} I_n$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-x}^x e^{-t^2} dt = \text{erf}(x)$$

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n x^{2n+1}}{n!(2n+1)}$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-\alpha x} dx = \frac{\Gamma(n+1)}{\alpha^{n+1}}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^n}{e^x - 1} dx = \Gamma(n+1)\zeta(n+1), \quad n > 0$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x^n}{e^x + 1} dx = (1 - 2^{-n})\Gamma(n+1)\zeta(n+1)$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin(\pi x)}{\pi x} dx = 1$$

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx = \frac{a^{-n/2-1/2}}{2} \Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

**Varios**

Volumen de una hipersfera de radio  $r$  en  $D$  dimensiones:

$$V_D = \frac{r^D \pi^{D/2}}{\Gamma(D/2 + 1)}$$

**Teorema multinomial**

$$\left(\sum_i x_i\right)^n = \sum_{k_1+\dots+k_m=n} \binom{n}{k_1, \dots, k_m} \prod_{1 \leq i \leq m} x_i^{k_i}$$

$$\binom{n}{k_1, k_2, \dots, k_m} = \frac{n!}{k_1! k_2! \dots k_m!}$$

**Constantes físicas de interés**

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/mol K Cte. Boltzmann}$$

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ Cte. Planck}$$

$$m_e = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg masa del electrón}$$

$$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg masa del neutrón}$$

$$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg masa del protón}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C carga del electrón}$$

$$c = 3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1} \text{ velocidad de la luz}$$

$$\mu_N = 5,05 \cdot 10^{-27} \text{ J T}^{-1} \text{ magnetón nuclear}$$

$$\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ J T}^{-1} \text{ magnetón de Bohr}$$