

## Física Teórica 3 – segundo cuatrimestre de 2023

### Guía 5: problemas 12 y 13\*

## Problema 12

■ Un gas ideal clásico, no relativista, compuesto por partículas de masa  $m$  está en una caja cúbica de volumen  $2V$ . Una mitad de la caja está a potencial cero y la otra a potencial  $W = \epsilon$ . Se pide encontrar, en función de la temperatura, del volumen y del número total de partículas  $N$ : i) el potencial químico, ii) la densidad de partículas en cada mitad de la caja, iii) la energía total. Generalice para una caja dividida en  $n$  compartimientos de volumen  $V$ , cada uno con energía potencial  $\epsilon_i$ , con  $i = 1, 2, \dots, n$ . ¿Cuál es la relación entre las densidades de cada par de compartimientos?

■ **Solución.** El principio fundamental que hay que aplicar en este problema es el que afirma que si varios sistemas pueden intercambiar partículas, entonces, en el equilibrio, deben tener la misma fugacidad: el cociente  $\mu/T$  debe ser común a todos los sistemas.

Aunque el sistema del problema puede pensarse como un todo, conviene analizarlo como dos sistemas en equilibrio. Cada mitad de la caja es un sistema en sí mismo. La idea de la solución es relacionar la fugacidad con los números de partículas en cada mitad de la caja. Puesto que el número total de partículas está fijo, esas relaciones deberían determinar la fugacidad, común a ambos sistemas, y los números medios de partículas en cada mitad.

Es importante entender que, aunque cada mitad de la caja es un sistema abierto, eso no implica que deba usarse necesariamente el ensamble gran canónico. En el límite termodinámico podemos usar el ensamble que más nos convenga. Usualmente, cuando las fugacidades tienen un rol importante en el problema, lo más práctico es usar el ensamble gran canónico. Es sólo accidental que en este problema el ensamble más práctico coincida con el que mejor representa la situación física en particular. Lo importante es llegar a una relación entre las fugacidades y los números de partículas. No importa en qué ensamble se haga eso, así como no importa en qué ensamble se deduzca que la ecuación de estado del gas ideal es  $PV = NkT$ . Dicho esto: si también fuera importante calcular las fluctuaciones en los números de partículas, entonces sí, el ensamble adecuado sería el gran canónico.

Así como saben cuál es la ecuación de estado del gas ideal, ya deberían saber que

$$N = \frac{zV}{\lambda^3}. \quad (1)$$

La ecuación anterior es válida para la mitad de la caja que está a potencial cero. Si recuerdan cómo se deduce la Ec. (1), no les será difícil generalizarla para la mitad de la caja que está a potencial  $\epsilon$ . Para un sistema abierto,  $N$  es el número medio de partículas. Para un sistema cerrado,  $N$  es el número de partículas.

---

\*zanellaj@df.uba.ar

Si ya estuvieran familiarizados con la materia, el punto de partida para este problema bien podría ser el siguiente: para la mitad de la caja a potencial cero,

$$N_a = \frac{z_a V}{\lambda^3}, \quad (2)$$

y, para la otra mitad,

$$N_b = \frac{z_b V e^{-\beta \epsilon}}{\lambda^3}. \quad (3)$$

De las condiciones  $N_a + N_b = N$  y  $z_a = z_b = z$ , es muy sencillo deducir el número de partículas en cada mitad de la caja. Los que se sientan cómodos con estas fórmulas pueden saltarse la siguiente sección. Los que quieran revisar la deducción de las Ecs. (2) y (3), sigan leyendo.

### Deducción de las ecuaciones (2) y (3)

A continuación deduciremos las funciones de partición y algunas propiedades termodinámicas del gas ideal en dos situaciones. La primera, cuando la energía de las partículas es simplemente  $p^2/2m$ . La segunda, cuando la energía es  $p^2/2m + \epsilon$ . No deben pensar que estamos deduciendo la mecánica estadística de ningún sistema en particular. Dejamos de lado por un momento el problema del gas en la caja y nos concentramos en el gas ideal en general. Luego aplicaremos cada resultado a la mitad de la caja que corresponda.

Para el gas ideal con energía potencial nula, la función de partición en el ensamble canónico es

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta p^2/2m} \right)^N = \frac{1}{N!} \left( \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty dp p^2 e^{-\beta p^2/2m} \right)^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[ \frac{4\pi V}{h^3} \left( \frac{2m}{\beta} \right)^{3/2} \int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} \right]^N. \end{aligned} \quad (4)$$

Para hacer la última integral, no es necesario complicarse. Integrando por partes, resulta

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = -\frac{x e^{-x^2}}{2} \Big|_0^\infty + \frac{1}{2} \int_0^\infty dx e^{-x^2} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \quad (5)$$

Si lo hubiéramos querido hacer elegantemente, habríamos hecho el cambio de variables  $y = x^2$ , para que aparezca la función  $\Gamma$ ,

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = \frac{1}{2} \int_0^\infty dy y^{1/2} e^{-y} = \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \quad (6)$$

Aún otra manera de resolver la integral es por derivación bajo el signo integral:

$$\int_0^\infty dx x^2 e^{-x^2} = -\frac{d}{d\lambda} \left( \int_0^\infty dx e^{-\lambda x^2} \right) \Big|_{\lambda=1} = -\frac{1}{2} \frac{d}{d\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \Big|_{\lambda=1} = \frac{\sqrt{\pi}}{4}. \quad (7)$$

Sin embargo, el camino más sencillo tal vez no es el más esperado: en lugar de escribir inmediatamente la integral original en esféricas, conviene escribirla en cartesianas:

$$\begin{aligned} \int d^3p e^{-\beta p^2/2m} &= \int_{-\infty}^{\infty} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\beta p^2/2m} \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} dp_x e^{-\beta p_x^2/2m} \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} dp_y e^{-\beta p_y^2/2m} \right) \left( \int_{-\infty}^{\infty} dp_z e^{-\beta p_z^2/2m} \right) \quad (8) \\ &= \left( \int_{-\infty}^{\infty} dp e^{-\beta p^2/2m} \right)^3 = \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}. \end{aligned}$$

Finalmente, sea como fuera que resuelvan la integral,

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2} \right]^N = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N, \quad (9)$$

donde

$$\frac{1}{\lambda^3} = \left( \frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{3/2}. \quad (10)$$

Para calcular la fugacidad, con esto es suficiente. En primer lugar

$$F = -kT \log Z = -kT \left[ -\log N! + N \log \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) \right]. \quad (11)$$

Aplicando la aproximación de Stirling,

$$F = -NkT \left[ 1 + \log \left( \frac{V}{N\lambda^3} \right) \right]. \quad (12)$$

Luego,

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -kT \log \left( \frac{V}{N\lambda^3} \right). \quad (13)$$

De aquí resulta

$$N = \frac{zV}{\lambda^3}. \quad (14)$$

En lugar de llegar a la relación anterior a través del ensamble canónico, es más directo calcular la función de partición en el ensamble gran canónico:

$$\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left( \frac{zV}{\lambda^3} \right)^N = \exp \left( \frac{zV}{\lambda^3} \right). \quad (15)$$

El número medio de partículas es

$$N = z \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial z} = \frac{zV}{\lambda^3}. \quad (16)$$

Es la misma expresión que dedujimos en el ensamble canónico, pero hay menos oportunidades de cometer errores a partir de  $\mathcal{Z}$  que a partir de  $F$ . Con la práctica, los resultados

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\lambda^3} \right)^N, \quad \mathcal{Z} = \exp\left(\frac{zV}{\lambda^3}\right) \quad (17)$$

deberían serles tan familiares como la ecuación de estado del gas ideal. Estas expresiones son aplicables a la mitad de la caja a potencial cero.

Si la energía de las partículas tiene un término adicional,

$$E(p) = \frac{p^2}{2m} + \epsilon, \quad (18)$$

la función de partición canónica es

$$Z = \frac{1}{N!} \left[ \frac{V}{h^3} \int d^3p e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + \epsilon\right)} \right]^N = \frac{1}{N!} \left( \frac{V e^{-\beta\epsilon}}{h^3} \int d^3p e^{-\beta p^2/2m} \right)^N. \quad (19)$$

Es la misma cuenta de antes, salvo por el factor  $e^{-\beta\epsilon}$ . En definitiva,

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{V e^{-\beta\epsilon}}{\lambda^3} \right)^N. \quad (20)$$

Del mismo modo, la función de partición en el gran canónico es

$$\mathcal{Z} = \exp\left(\frac{zV e^{-\beta\epsilon}}{\lambda^3}\right). \quad (21)$$

El número medio de partículas es

$$N = z \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial z} = \frac{zV e^{-\beta\epsilon}}{\lambda^3}. \quad (22)$$

Noten que, independientemente del valor de  $\epsilon$ , el hecho de que  $\log \mathcal{Z}$  sea lineal en  $z$  implica

$$N = \log \mathcal{Z}. \quad (23)$$

Noten también que, como se hizo en clase, habríamos podido empezar deduciendo la mecánica estadística del gas a potencial  $\epsilon$  y luego particularizar para el caso  $\epsilon = 0$ .

Escribamos ahora los resultados (16) y (22) aplicados a cada mitad de la caja, distinguiendo entre las fugacidades y números de partículas en cada mitad:

$$N_a = \frac{z_a V}{\lambda^3}, \quad (24)$$

$$N_b = \frac{z_b V e^{-\beta\epsilon}}{\lambda^3}.$$

Los volúmenes son iguales. Además como se trata de la misma especie de partículas y los dos sistemas están a la misma temperatura, el valor de  $\lambda$  es común a ambos sistemas.

## El problema propiamente dicho

Las dos mitades intercambian partículas entre sí y además están en equilibrio, por lo tanto,  $z_a = z_b = z$ . Además, el número total de partículas tiene que ser igual a  $N$ . Estas dos condiciones determinan  $z$ . Usando los resultados (24),

$$N = N_a + N_b = \frac{zV}{\lambda^3} (1 + e^{-\beta\epsilon})$$

$$\Rightarrow z = \frac{N}{V} \frac{\lambda^3}{1 + e^{-\beta\epsilon}}.$$
(25)

Conocido  $z$ , podemos calcular los números medios de partículas en cada mitad de la caja como función de la temperatura y del número total de partículas,

$$N_a = \frac{N}{1 + e^{-\beta\epsilon}}, \quad N_b = \frac{Ne^{-\beta\epsilon}}{1 + e^{-\beta\epsilon}}.$$
(26)

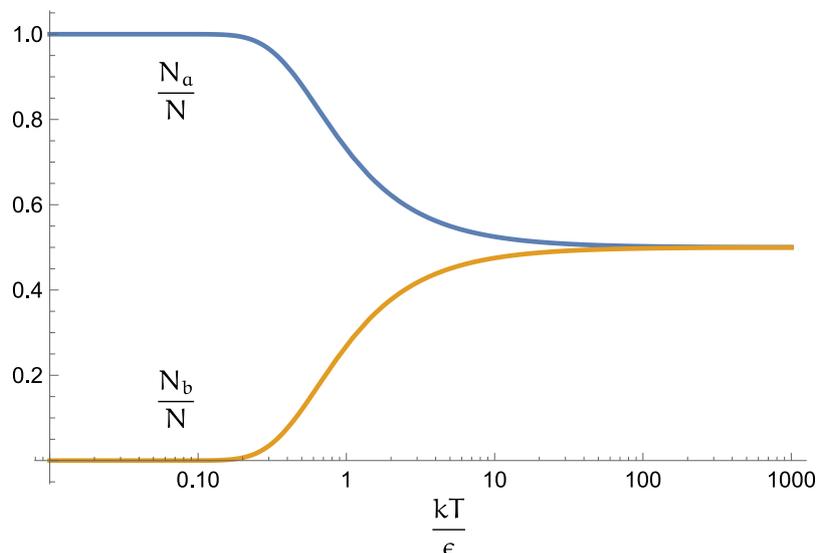
Un par de verificaciones: cuando  $\epsilon = 0$ , no debería haber distinción entre las dos mitades de la caja. En efecto, en ese límite,

$$N_a = N_b = \frac{N}{2}.$$
(27)

Supongamos ahora que  $\beta\epsilon \gg 1$ . La población de partículas en la segunda mitad de la caja debería estar muy suprimida. En verdad, cuando  $\beta\epsilon \gg 1$ ,

$$\frac{N_a}{N} \simeq 1, \quad \frac{N_b}{N} \ll 1.$$
(28)

No sería del todo correcto escribir la segunda desigualdad como  $N_b \simeq 0$ . El número  $N_b$  tiene que ser mucho mayor que uno. La figura muestra las fracciones de partículas en cada mitad de la caja como función de la temperatura. Notar que la escala horizontal es logarítmica.



La presión en cada mitad de la caja puede obtenerse a partir de la relación

$$PV = kT \log Z. \quad (29)$$

Esta ecuación vale en general para cualquier sistema hidrostático. Vale para gases ideales, cuánticos o clásicos, y también vale si los gases no son ideales. Su origen es la ecuación de Euler, que sólo depende de la hipótesis de extensividad:

$$U = TS - PV + \mu N. \quad (30)$$

Debido a que el gran potencial es

$$\Omega = U - TS - \mu N, \quad (31)$$

resulta

$$\Omega = -PV. \quad (32)$$

A su vez, la conexión entre la mecánica estadística y la termodinámica en el ensamble gran canónico se expresa como

$$\Omega = -kT \log Z. \quad (33)$$

De la comparación de ambas ecuaciones se deduce la relación (29).

Ya vimos que en cada mitad de la caja vale  $\log Z_i = N_i$ . Esto y la Ec. (29) implican

$$P_a = \frac{N_a}{V} kT, \quad P_b = \frac{N_b}{V} kT. \quad (34)$$

En cada mitad de la caja, seguimos obteniendo la ecuación de estado del gas ideal, lo que es natural, porque en cada mitad de la caja el potencial es constante. Notemos, sin embargo, que las presiones no son iguales:

$$\frac{P_a}{P_b} = \frac{N_a}{N_b} = e^{\beta \epsilon}. \quad (35)$$

La presión es mayor donde menor es el potencial.

Para encontrar la energía en cada mitad de la caja, podemos usar cualquiera de las funciones de partición que hemos calculado. Para la mitad de la caja a potencial cero,

$$E_a = -\frac{\partial \log Z_a}{\partial \beta} = -N_a \frac{\partial}{\partial \beta} \log \left( \frac{V}{\lambda^3} \right) = N_a \frac{\partial}{\partial \beta} \log \beta^{3/2} = \frac{3}{2} N_a kT. \quad (36)$$

Este es el resultado esperado, porque se trata de un gas ideal monoatómico.

Un truco muy útil cuando uno tiene que derivar el logaritmo de un producto es que el logaritmo del producto puede escribirse como la suma de los logaritmos. De todos los términos de esa suma, sólo importará derivar los que dependan de la variable respecto de

la cual se está derivando. Lo podemos ilustrar con la ecuación anterior:

$$\log\left(\frac{V}{\lambda^3}\right) = \log\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \frac{V}{h^3}\right] = \log\left[(2\pi m)^{3/2} \frac{V}{h^3}\right] - \frac{3}{2} \log \beta. \quad (37)$$

Lo único que hay que derivar es el último término,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \log\left(\frac{V}{\lambda^3}\right) = -\frac{3}{2\beta}. \quad (38)$$

En la práctica, lo que uno hace es identificar dentro del argumento del logaritmo la variable respecto de la cual se está derivando y se olvida del resto. Lo que no hay que hacer es lo siguiente:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left\{ \log\left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \frac{V}{h^3}\right] \right\} = \left[\left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{3/2} \frac{V}{h^3}\right]^{-1} \times \frac{3}{2} \times -\frac{2\pi m}{\beta^2} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{1/2} \frac{V}{h^3} = -\frac{3}{2\beta}. \quad (39)$$

Y no digan que a ustedes no les hubiera pasado, porque he visto a las mejores mentes de mi generación hacer cosas así.

Volviendo al problema. La energía también puede calcularse en el ensamble gran canónico. Si hubiéramos usado el ensamble gran canónico, habríamos escrito

$$E_a = -\frac{\partial \log Z_a}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{z_a V}{\lambda^3}\right) = \frac{3z_a V}{2\beta \lambda^3} = \frac{3z_a V}{2\lambda^3} kT. \quad (40)$$

Pero en el ensamble gran canónico

$$N_a = \frac{z_a V}{\lambda^3}. \quad (41)$$

De manera que recuperamos la expresión (36),

$$E_a = \frac{3}{2} N_a kT. \quad (42)$$

Al escribir la Ec. (40) usamos otro truco común para calcular derivadas de un producto de funciones. Si sabemos que, en una expresión  $x$ , la variable respecto de la cual estamos derivando aparece en la forma un factor multiplicativo  $\beta^y$ , entonces

$$\frac{\partial x}{\partial \beta} = y \frac{x}{\beta}. \quad (43)$$

Así, por ejemplo, puesto que  $\beta$  aparece en  $\lambda^3$  como  $\beta^{3/2}$ ,

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{zV}{\lambda^3}\right) = -\frac{3}{2\beta} \frac{zV}{\lambda^3}. \quad (44)$$

Lo que no hay que hacer, y no digan etc., es lo siguiente:

$$E = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{zV}{\lambda^3}\right) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[zV \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2}\right] = \frac{3}{2} \frac{zV}{\beta^{5/2}} \left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}. \quad (45)$$

Sólo por azar van a llegar desde aquí hasta la Ec. (42). Más generalmente, si  $\beta$  apareciera en una expresión  $x$  dentro de un factor multiplicativo  $f(\beta)$ , entonces

$$\frac{\partial x}{\partial \beta} = \frac{f'(\beta)}{f(\beta)} x. \quad (46)$$

En la mitad de la caja que está a potencial  $\epsilon$ , las cosas son levemente diferentes. Usando la función de partición canónica, tenemos

$$E_b = -\frac{\partial \log Z_b}{\partial \beta} = -N_b \frac{\partial}{\partial \beta} \left( \log \frac{V}{\lambda^3} - \beta \epsilon \right) = \frac{3}{2} N_b kT + N_b \epsilon. \quad (47)$$

Es el resultado que uno hubiera esperado intuitivamente. De manera alternativa, usando la función de partición del gran canónico, queda

$$E_b = -\frac{\partial \log \mathcal{Z}_b}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \frac{z_b V e^{-\beta \epsilon}}{\lambda^3} \right) = \frac{z_b V e^{-\beta \epsilon}}{\lambda^3} \left( \frac{3}{2} kT + \epsilon \right). \quad (48)$$

Según las Ecs. (24), recuperamos el resultado (47). La energía total del sistema es

$$E = E_a + E_b = \frac{3}{2} NkT + N_b \epsilon = \frac{3}{2} NkT + \frac{N \epsilon e^{-\beta \epsilon}}{1 + e^{-\beta \epsilon}}. \quad (49)$$

## Generalización

Si el recipiente estuviera compuesto por  $n$  compartimientos de volumen  $V$ , cada uno con un potencial constante  $\epsilon_i$ , en cada uno el número medio de partículas sería

$$N_i = \frac{z V e^{-\beta \epsilon_i}}{\lambda^3}. \quad (50)$$

Si el número total de partículas es  $N$ ,

$$N = \sum_{i=1}^n N_i = \frac{z V}{\lambda^3} \sum_{i=1}^n e^{-\beta \epsilon_i}. \quad (51)$$

De aquí obtenemos

$$z = \frac{1}{\zeta} \frac{N \lambda^3}{V}, \quad (52)$$

donde

$$\zeta = \sum_{i=1}^n e^{-\beta \epsilon_i} \quad (53)$$

es una especie de función de partición. El número de partículas en cada compartimiento es

$$N_i = \frac{1}{\zeta} N e^{-\beta \epsilon_i}. \quad (54)$$

La relación entre las densidades de cada par de compartimientos es

$$\frac{\rho_i}{\rho_j} = \frac{N_i}{N_j} = e^{-\beta(\epsilon_i - \epsilon_j)}. \quad (55)$$

Podemos imaginar que el gas está en un recipiente dentro del cual hay un potencial  $\phi(\mathbf{r})$ . Si la escala de longitud de variación del potencial es mucho mayor que el camino libre medio, podemos usar la Ec. (55) como si se tratase de un sistema compuesto por muchos elementos de volumen en donde el potencial es aproximadamente constante. Entonces,

$$\frac{\rho(\mathbf{r})}{\rho(\mathbf{r}')} = \exp\left\{-\beta\left[\phi(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r}')\right]\right\}. \quad (56)$$

Las presiones están en la misma proporción,

$$\frac{P(\mathbf{r})}{P(\mathbf{r}')} = \exp\left\{-\beta\left[\phi(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r}')\right]\right\}. \quad (57)$$

Esta es la ecuación barométrica. Por ejemplo, si la temperatura de una columna de aire en equilibrio es constante y hay un campo gravitatorio uniforme en la dirección  $z$ ,

$$P(z) = P(0)e^{-\beta mgz}. \quad (58)$$

Aunque el modelo de atmósfera isotérmica no se ajusta mucho a la realidad, la fórmula anterior evaluada a 273 K en la cima del monte Everest da una presión de aproximadamente 250 Torr. En [este paper](#) reportan 253 Torr (760 Torr = 1 atm). Algunos otros valores:

Altura [m]	Ec. (58) [Torr]	Paper [Torr]
5400	386	400
6300	345	351
8050	277	283

## Problema 13

■ Considere una superficie adsorbente que tiene  $N$  lugares, cada uno de los cuales puede adsorber una molécula. La superficie se halla en contacto con un gas ideal monoatómico. La energía de una molécula adsorbida vale  $-E_0 < 0$ .

a) Halle el número medio de moléculas adsorbidas,  $n$ , conocidos  $T$  y el potencial.

b) Recordando que para el gas  $\mu = kT \log(\beta p) + \frac{3}{2}kT \log(h^2 \beta / 2\pi m)$ , muestre que

$$\frac{n}{N} = \frac{p}{p + p_0(T)}, \quad (59)$$

donde  $p$  es la presión del gas y

$$p_0(T) = \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3/2} kT e^{-\beta E_0}. \quad (60)$$

■ **Solución.** Aunque es posible considerar al sistema como un todo, lo más sencillo es tratarlo como dos sistemas en equilibrio. La superficie con las partículas adsorbidas, por un lado, y el gas ideal, por el otro. Al igual que en el problema anterior, lo importante es deducir relaciones entre la fugacidad y los números de partículas en cada sistema. El hecho de que cada sistema es abierto sugiere el uso del ensamble gran canónico. En realidad, en el límite termodinámico, podríamos usar cualquier ensamble. Nada nos obliga a trabajar en el ensamble gran canónico, a menos que quisiéramos calcular fluctuaciones en los números de partículas. Cuando hay intercambio de partículas y las fugacidades tienen un rol importante, lo usual es que el ensamble gran canónico resulte más práctico.

Como ya dijimos, la idea de la solución es encontrar relaciones entre la fugacidad y los números medios de partículas de cada sistema. Como los sistemas están en equilibrio entre sí e intercambian partículas, la fugacidad es la misma para los dos. La función de partición en el ensamble gran canónico para la superficie adsorbente es

$$\mathcal{Z} = \sum_{\text{estados}} z^n e^{-\beta E}. \quad (61)$$

Aquí,  $n$  es el número de partículas en cada estado y  $E$  es la energía. Los estados pueden caracterizarse mediante el número de partículas adsorbidas en cada sitio, de modo que

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1=0}^1 \dots \sum_{n_N=0}^1 z^{n_1+\dots+n_N} e^{\beta E_0(n_1+\dots+n_N)}. \quad (62)$$

Estas sumas se factorizan:

$$\mathcal{Z} = \left( \sum_{n_1=0}^1 z^{n_1} e^{\beta E_0 n_1} \right) \dots \left( \sum_{n_N=0}^1 z^{n_N} e^{\beta E_0 n_N} \right) = \left( \sum_{n=0}^1 z^n e^{\beta E_0 n} \right)^N = (1 + ze^{\beta E_0})^N. \quad (63)$$

Este resultado era previsible. Cuando los estados de un sistema están caracterizados por las poblaciones de partículas en sitios independientes, la función de partición en el ensamble gran canónico se factoriza. El resultado final puede pensarse como la función de partición de un sitio individual elevada a la  $N$ . El número medio de partículas adsorbidas es

$$n = z \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial z} = \frac{Nze^{\beta E_0}}{1 + ze^{\beta E_0}}. \quad (64)$$

Notemos que para obtener  $\mathcal{Z}$  no hizo falta pasar por la función de partición del ensamble canónico. Si hubiera que calcular forzosamente la función de partición del ensamble canónico, entonces no se ganaría mucho pasando de un ensamble al otro. Directamente resolveríamos todo en el ensamble canónico, a menos que fuera necesario calcular fluctuaciones en el número de partículas. Ustedes pueden, como ejercicio, deducir el resultado (64) para  $n$  en el ensamble canónico.

Por otro lado, para el gas ideal en equilibrio con la superficie es

$$\mathcal{N} = \frac{zV}{\lambda^3}. \quad (65)$$

Ni  $V$  ni  $\mathcal{N}$  son datos. Lo que es lógico, porque, por ejemplo, la superficie podría estar en contacto con la atmósfera. Pero  $pV = \mathcal{N}kT$ , de modo que

$$z = \frac{\lambda^3 p}{kT} = \lambda^3 \beta p. \quad (66)$$

De aquí proviene la fórmula que figura en el enunciado,

$$\frac{\mu}{kT} = \log(\beta p) + \frac{3}{2} \log\left(\frac{h^2}{2\pi m kT}\right). \quad (67)$$

Reemplazando el resultado (66) en la Ec. (64),

$$n_1 \equiv \frac{n}{N} = \frac{\lambda^3 \beta p e^{\beta E_0}}{1 + \lambda^3 \beta p e^{\beta E_0}} = \frac{p}{\lambda^{-3} kT e^{-\beta E_0} + p}. \quad (68)$$

Si definimos

$$p_0(T) = \frac{kT e^{-\beta E_0}}{\lambda^3} = kT \left(\frac{2\pi m kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{-\beta E_0}, \quad (69)$$

queda

$$n_1 = \left[1 + \frac{p_0(T)}{p}\right]^{-1}. \quad (70)$$

Encontrarán este problema resuelto en muchos libros. Se trata de un modelo de equilibrio sólido–vapor. El resultado final, dado por la Ec. (70), se conoce como ecuación de Langmuir, o también isothermas de Langmuir. La figura siguiente muestra el valor medio del número de ocupación de un sitio como función de la temperatura, para una presión de una atmósfera y para una energía de adsorción de  $10^{-2}$  eV. La masa de las partículas se tomó igual a la de las moléculas de oxígeno. Para temperaturas menores que 10 K, la fórmula ya no es aplicable, porque la fugacidad deja de ser mucho menor que uno. En ese caso, el gas no puede ser tratado clásicamente.

