

Física Teórica 3 – segundo cuatrimestre de 2023

Guía 5: 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

$$\frac{n}{N} = \frac{p}{p + p_0(T)}, \quad (1)$$

donde p es la presión del gas y

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

■ **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

$$\mathcal{Z} = \sum_{\text{estados}} z^n e^{-\beta E}. \quad (3)$$

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

$$\mathcal{Z} = \sum_{n_1=0}^1 \dots \sum_{n_N=0}^1 z^{n_1+\dots+n_N} e^{\beta E_0(n_1+\dots+n_N)}. \quad (4)$$

*zanellaj@df.uba.ar

Estas sumas se factorizan:

$$\mathcal{Z} = \left(\sum_{n_1=0}^1 z^{n_1} e^{\beta E_0 n_1} \right) \dots \left(\sum_{n_N=0}^1 z^{n_N} e^{\beta E_0 n_N} \right) = \left(\sum_{n=0}^1 z^n e^{\beta E_0 n} \right)^N = (1 + ze^{\beta E_0})^N. \quad (5)$$

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

$$n = z \frac{\partial \log \mathcal{Z}}{\partial z} = \frac{Nze^{\beta E_0}}{1 + ze^{\beta E_0}}. \quad (6)$$

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 (6) para n en el ensamble canónico.

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

$$\mathcal{N} = \frac{zV}{\lambda^3}. \quad (7)$$

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

$$z = \frac{\lambda^3 p}{kT} = \lambda^3 \beta p. \quad (8)$$

De aquí proviene la fórmula que figura en el enunciado,

$$\frac{\mu}{kT} = \log(\beta p) + \frac{3}{2} \log\left(\frac{h^2}{2\pi m kT}\right). \quad (9)$$

Reemplazando el resultado (8) en la Ec. (6),

$$n_1 \equiv \frac{n}{N} = \frac{\lambda^3 \beta p e^{\beta E_0}}{1 + \lambda^3 \beta p e^{\beta E_0}} = \frac{p}{\lambda^{-3} kT e^{-\beta E_0} + p}. \quad (10)$$

Si definimos

$$p_0(T) = \frac{kT e^{-\beta E_0}}{\lambda^3} = kT \left(\frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} e^{-\beta E_0}, \quad (11)$$

queda

$$n_1 = \left[1 + \frac{p_0(T)}{p} \right]^{-1}. \quad (12)$$

Encontrarán este problema resuelto en muchos libros. Se trata de un modelo de equilibrio sólido–vapor. El resultado final, dado por la Ec. (12), 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.

