Mecánica Estadística
Práctica 4 - Colectividad Macrocanónica

Adsorción

Consideremos un sólido que se encuentra en equilibrio termodinámico con un gas encerrado en un volumen V. La superficie del sólido posee M vacancias que permiten que las partículas del gas sean adsorbidas. Vamos a suponer que cada partícula del gas que se sitúa en una vacancia posee una energía $-\epsilon_0$ con respecto a la mínima que tendría si perteneciese al gas.

(a) Determinar la función de partición macrocanónica de las partículas que son adsorbidas por la superficie del sólido.

Ayuda: El teorema del binomio enuncia que dados p y q números reales y n un natural, la n-ésima potencia del binomio de p y q puede expresarse de la siguiente manera:

$$(p+q)^n = \sum_{k=0}^{n} \frac{n!}{(n-k)!\,k!}\, p^k q^{n-k}$$

(b) Calcular la cantidad de partículas adsorbidas N_0 en función de T y μ. Definamos el *cubrimiento* de la superficie del sólido como $\theta = N_0/M$, es decir, la cantidad de partículas adsorbidas sobre la cantidad de sitios en la superficie. Grafique θ en función de $x = (\epsilon_0 + \mu)/kT$, para valores de x tanto positivos como negativos, ya que el potencial químico μ puede ser tanto positivo como negativo.

(c) Demostrar que el potencial químico puede escribirse como:

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - \epsilon_0.$$

(d) Modelice el gas como un gas ideal en el colectivo macrocanónico. Determine el valor medio de la cantidad de partículas en el gas y despejar de la expresión obtenida el potencial químico del gas.

(e) Dado que el gas y el sólido se encuentran en equilibrio termodinámico, los potenciales químicos de ambos son iguales. Demuestre que la presión de equilibrio del gas puede escribirse como:

$$P = \frac{\theta}{1-\theta} f(T),$$

donde $f(T)$ es una función de la temperatura.

(f) Si consideramos que el gas posee una densidad muy baja, el volumen medio por partícula es mucho mayor que la longitud de onda térmica de De Broglie, por ende:

$$\lambda^3 \frac{N}{V} \ll 1,$$

donde N es la cantidad de partículas en el gas. Determine el signo del potencial químico del gas e interprete la gráfica realizada en el item (b).

Variación de la presión atmosférica con la altitud

Consideremos un modelo aproximado de la atmósfera dividiendo una columna vertical en múltiples capas, donde cada una contiene partículas de un gas ideal que se encuentran en equilibrio térmico y difusivo con las capas vecinas. Además, por encontrarse en cercanía de la superficie de la Tierra, cada partícula se encuentra sometida al potencial gravitatorio que esta genera.

(a) Obtener la siguiente expresión para el potencial químico de una capa ubicada a una altitud h:

$$\mu = k_B T \ln\left(\frac{\langle N \rangle \lambda^3}{V}\right) + mgh$$

donde $\langle N \rangle$ es el valor medio de la cantidad de partículas en la capa, V es el volumen de la misma, λ es la longitud de onda de De Broglie, m es la masa de cada partícula del gas ideal y g es la aceleración de la gravedad en la cercanías de la superficie terrestre.

Ayuda: La función exponencial puede expresarse en desarrollo de serie de Taylor de la siguiente manera:

$$e^x = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{x^n}{n!}$$

Y la longitud de onda de De Broglie se define como:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

(b) Obtener la siguiente relación entre la presión atmosférica en función de la altura h:

$$p(h) = p(0) e^{-h/h_c}$$

donde $h_c = k_B T / mg$ es una altitud característica. Realizar una gráfica de la presión en función de h/h_c.

(c) Interpretar el significado de h_c y calcule su valor si consideramos una atmósfera a $T = 290K$ compuesta por nitrógeno (N_2).

Ayuda: El peso atómico del Nitrógeno es igual a 14 g/mol.

(d) Considerando el valor de h_c obtenido en el punto anterior y una presión de 101325 Pa en la superficie terrestre, calcular la presión a 3000m.

(e) Discuta la validez de la hipótesis de equilibrio térmico entre las diferentes capas y su relevancia en los resultados obtenidos en los puntos anteriores.

Ayuda: La temperatura de la atmósfera desciende (en promedio) 6°C por km.