



FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan Pablo Tenti

Clase 15

EL SÓLIDO DE EINSTEIN

Consideremos que un material en estado sólido, el cual presenta estructura cristalina, donde los n átomos que lo componen realizan pequeñas oscilaciones alrededor de posiciones relativas fijas. Aplicando la teoría de pequeñas oscilaciones, se demuestra que el hamiltoniano de estos osciladores tridimensionales acoplados puede reescribirse, en términos de coordenadas o modos normales. Tenemos $3n$ modos normales para n átomos, y estos llevan a un hamiltoniano correspondiente a $3n$ osciladores armónicos desacoplados (independientes y distinguibles). Cada uno de estos con frecuencia definida correspondiente a oscilaciones colectivas del sistema. Los autovalores del hamiltoniano:

$$E = \sum_{i=1}^{3n} \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i$$

Podemos decir “los modos normales de vibración dan lugar a excitaciones colectivas cuantizadas y el estado del sólido a nivel cuántico se asocia a un gas ideal de cuasipartículas con energías cuantizadas, los fonones. El modelo de Einstein propone que todos los osciladores tienen la misma frecuencia ω :

$$E = \frac{3}{2} n \hbar \omega + \sum_{i=1}^{3n} n_i \hbar \omega$$

donde n_i determina el número de cuantos de cada oscilador y la sumatoria se extiende sobre los $3n$ osciladores independientes o modos de vibración colectivos.

EL SÓLIDO DE EISNTEIN

Dado que los osciladores son independientes, escribimos la función de partición canónica de un oscilador:

$$Z(T, V, 1) = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega(n_i+\frac{1}{2})}{k_B T}} = \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}\right) \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n_i}{k_B T}}$$

donde la sumatoria considera todos los posibles valores de energía del oscilador o cuantos.

La sumatoria: $\sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n_i}{k_B T}} = \sum_{n_i=0}^{\infty} x^{n_i} = \frac{1}{1-x}$ donde $x = e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}$ esto nos lleva a:

$$Z(T, V, 1) = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} - e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}} = \left(2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right)\right)^{-1},$$

para n átomos $Z(T, V, n) = \left(\frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \right)^{3n}$

$$F(T, V, n) = -k_B T \ln Z(T, V, n) = -k_B T 3n \left(\ln \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}} \right) - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \right)$$

$$F(T, V, n) = -k_B T 3n \left(-\frac{\hbar\omega}{2k_B T} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right) \right) = \frac{3}{2} n \hbar \omega + 3n k_B T \ln \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \right)$$

EL SÓLIDO DE EISNTEIN

$$Z(T, V, n) = \left(\frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} \right)^{3n}$$

$$U = -\frac{\partial \ln(Z(T, V, n))}{\partial \beta} = -3n \frac{\partial \left(\ln \left(e^{-\frac{\hbar\omega}{2}\beta} \right) - \ln(1 - e^{-\hbar\omega\beta}) \right)}{\partial \beta} = 3n \left(\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega e^{-\hbar\omega\beta}}{1 - e^{-\hbar\omega\beta}} \right)$$

$$U = \frac{3n\hbar\omega}{2} + \frac{3n\hbar\omega}{e^{\hbar\omega\beta} - 1} \quad \text{o} \quad u = \frac{3\hbar\omega}{2} + \frac{3\hbar\omega}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}$$

Verifiquemos que se reproducen los resultados clásicos para temperaturas elevadas.

- Si $T \rightarrow \infty$ implica $\beta \rightarrow 0$, desarrollo en serie de Taylor la exponencial: $e^{\hbar\omega\beta} \approx 1 + \beta\hbar\omega$

$$U \approx \frac{3n}{2} \hbar\omega + \frac{3\hbar\omega n}{\beta\hbar\omega} \approx \frac{3n}{2} \hbar\omega + \frac{3n}{\beta}$$

Asintóticamente $\frac{3n}{\beta} \gg \frac{3n}{2} \hbar\omega$, y $U \approx \frac{3n}{\beta}$ diverge con T

- Si $T \rightarrow 0$ implica $\beta \rightarrow \infty$: $U \approx \frac{3n}{2} \hbar\omega$, la energía del estado fundamental

$$U = \frac{3n\hbar\omega}{2} + \frac{3n\hbar\omega}{e^{\hbar\omega\beta} - 1}$$

CALOR ESPECIFICO DEL SOLIDO DE EISNTEIN

$$c_v = \left. \frac{1}{n} \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{Vn} = - \frac{3(\hbar\omega)^2}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} \frac{1}{k_B T^2} (-1) = 3k_B (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2}$$

A bajas temperaturas, $\beta \rightarrow \infty$, desprecio el 1 frente a la exponencial

$$c_v = 3k_B (\beta\hbar\omega)^2 \frac{e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega})^2} = \frac{3k_B (\beta\hbar\omega)^2}{e^{\beta\hbar\omega}}, \quad \lim_{\beta \rightarrow \infty} c_v \rightarrow 0$$

Para temperaturas altas ($\beta \rightarrow 0$), al tomar el límite:

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} c_v = \lim_{\beta \rightarrow 0} 3k_B (\hbar\omega)^2 \frac{\beta^2 e^{\beta\hbar\omega}}{(e^{\beta\hbar\omega} - 1)^2} = 3k_B (\hbar\omega)^2 \lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{2\beta e^{\beta\hbar\omega} + \beta^2 \hbar\omega e^{\beta\hbar\omega}}{2\hbar\omega (e^{\beta\hbar\omega} - 1) e^{\beta\hbar\omega}}$$

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} c_v = 3k_B (\hbar\omega)^2 \lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{2+2 \hbar\omega}{2(\hbar\omega)^2 e^{\beta\hbar\omega}} = 3k_B \lim_{\beta \rightarrow 0} \frac{1+\beta \hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega}} = 3k_B \text{ (ley de Dulong y Petit)}$$

EL modelo describe mejor los comportamientos asintóticos, pero a $\beta \rightarrow \infty$ el c_v debe decrecer como T^3 , para que surja esta dependencia se debe plantear el modelo de Debye que considera una distribución de frecuencias.

SISTEMAS ABIERTOS: EL ENSAMBLE GRAN CANÓNICO

Los sistemas abiertos que intercambian calor y partículas son descriptos por el *ensamble gran canónico*. En el cual los sistemas que lo componen pueden acceder a microestados con cualquier valor de energía y número de partículas.

Consideraremos un sistema total que incluye al sistema y el entorno (R reservorio de calor a temperatura T y de materia a potencial químico μ). En estas condiciones el sistema total es un sistema aislado y siguiendo un procedimiento similar al realizado en el ensamble canónico:

$$\Omega_R(E - E_s, n - n_s) \approx \Omega_R(E, n) e^{-\frac{E_i - \mu n_s}{k_B T}}$$

$$P_{E_i n_s} \propto \Omega_R(E - E_i, n - n_s) \propto e^{-\frac{E_i}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} n_s}$$

El factor de proporcionalidad se determina de la normalización y lleva a la función de partición gran canónica:

$$\sum_i P_{i_{n_s}} = c \sum_{n_s=0}^{\infty} \sum_i e^{-\frac{E_i - \mu n_s}{k_B T}} = 1 \quad \Rightarrow \quad Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{n_s=0}^{\infty} \sum_i e^{-\frac{E_i - \mu n_s}{k_B T}} \quad y \quad P_{i_{n_s}} = \frac{e^{-\frac{E_i - \mu n_s}{k_B T}}}{Z_{GC}}$$

SISTEMAS ABIERTOS: EL ENSAMBLE GRAN CANÓNICO

$$Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{n_s=0}^{\infty} \sum_i e^{-\frac{E_i - \mu n_s}{k_B T}} y \quad P_{i n_s} = \frac{e^{-\frac{E_i - \mu n_s}{k_B T}}}{Z_{GC}}$$

Observar que:

$$Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{n_s=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right)^{n_s} Z_C(T, V, n_s)$$

En el caso continuo, la función de partición gran canónica, corresponde a integrar todo el espacio de fase la densidad de probabilidad y sumar los posibles valores de n, se escribe:

$$\rho_{GC}(q_v, p_v, n_s) = \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v) - \mu n_s}{k_B T}}}{Z_{GC}}$$

$$\text{donde} \quad Z_{GC} = \sum_{n_s=0}^{\infty} \frac{1}{h^{3n_s}} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v) - \mu n_s}{k_B T}} d^{3n_s} p d^{3n_s} q$$

RELACIÓN CON LAS VARIABLES TERMODINÁMICAS DEL ENSAMBLE GRAN CANÓNICO

Observar que E y n_s no están fijos pero si lo están sus promedios:

$$U = \frac{\sum_{n_s} \sum_i E_i e^{-\frac{E_i - \mu n_s}{k_B T}}}{Z_{GC}}$$

$$\langle n_s \rangle = \frac{\sum_{n_s} \sum_i n_s e^{-\frac{E_i - \mu n_s}{k_B T}}}{Z_{GC}}$$

$$S(T, V, \mu) = -k_B \langle \ln P_{in_s} \rangle = -k_B \left\langle \ln \left(\frac{e^{-\frac{E_i - \mu n_s}{k_B T}}}{Z_{GC}} \right) \right\rangle = -k_B \left\langle -\frac{E_i - \mu n_s}{k_B T} - \ln Z_{GC} \right\rangle$$

$$S(T, V, \mu) = \frac{U}{T} - \frac{\mu \langle n_s \rangle}{T} + k_B \ln Z_{GC}$$

En adelante omitiremos el subíndice s y usaremos la notación $\langle n_s \rangle = n$.

RELACIÓN CON LAS VARIABLES TERMODINÁMICAS DEL ENSAMBLE GRAN CANÓNICO

El potencial gran canónico se define:

$$\varphi_{GC} = U - TS - \mu n \quad y \quad d\varphi_{GC} = -SdT - pdV - nd\mu$$

$$\text{Usando } S(T, V, \mu) = \frac{U}{T} - \frac{\mu \langle n_s \rangle}{T} + k_B \ln Z_{GC}$$

$$\varphi_{GC} = -k_B T \ln(Z_{GC}(T, V, \mu))$$

Usando Euler, $U = TS - pV + \mu n$:

$$\varphi_{GC} = -pV = U - TS - \mu n$$

$$pV(T, V, \mu) = k_B T \ln(Z_{GC}(T, V, \mu))$$

Diferenciando $d(pV(T, V, \mu)) = d(-\varphi_{GC}) = SdT + pdV + nd\mu$, obtenemos las variables termodinámicas:

$$S(T, V, \mu) = \left. \frac{\partial(pV)}{\partial T} \right|_{V\mu} = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial T} + k_B \ln Z_{GC}$$

$$p(T, V, \mu) = \left. \frac{\partial(pV)}{\partial V} \right|_{T\mu} = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial V} \quad n(T, V, \mu) = \left. \frac{\partial(pV)}{\partial \mu} \right|_{TV} = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \mu}$$

EL GAS IDEAL MONOATÓMICO EN EL ENSAMBLE GRAN CANÓNICO

$$Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right)^n Z_C(T, V, n)$$

Para partículas no interactuantes indistinguibles:

$$Z_C(T, V, n) = \frac{1}{n!} Z_C(T, V, 1)^n \quad \text{con} \quad Z_C(T, V, 1) = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right)^n \frac{1}{n!} Z_C(T, V, 1)^n = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left[e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]^n$$

Usando $\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} A^n = e^A$

$$Z_{GC}(T, V, \mu) = e^{\left(e^{\frac{\mu}{k_B T}} Z_C(T, V, 1) \right)} = e^{\left(e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)}$$

$$\ln Z_{GC} = e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

EL GAS IDEAL MONOATÓMICO EN EL ENSAMBLE GRAN CANÓNICO

$$\ln Z_{GC} = e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$S(T, V, \mu) = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial T} + k_B \ln Z_{GC}$$

$$S(T, V, \mu) = k_B \left(-\frac{\mu T}{k_B T^2} e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + \frac{3}{2} e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} + e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right)$$

$$S(T, V, \mu) = k_B e^{\frac{\mu}{k_B T}} V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{5}{2} - \frac{\mu}{k_B T} \right)$$

$$p(T, V, \mu) = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial V} = k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad n(T, V, \mu) = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \mu} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}}$$

Estas expresiones son las ecuaciones de estado del gas ideal monoatómico en función de T , V , y μ , se pueden combinar para obtener las ya conocidas, mostrando nuevamente la equivalencia de los ensambles.

PRESIÓN DE VAPOR EN EQUILIBRIO CON UN SÓLIDO

Para estudiar el equilibrio sólido-vapor usaremos el modelo de sólido de Einstein, supondremos que el vapor está compuesto de moléculas monoatómicas y que se comporta como un gas ideal. Para cada una de estas se necesita para evaporarlas una energía ε .

$$E = \frac{3}{2}n\hbar\omega + \sum_{i=1}^{3n} n_i \hbar\omega + \varepsilon n$$

La función de partición canónica de las moléculas del sólido con energía para evaporar es:

$$Z(T, V, n) = Z(T, V, 1)^{3n}$$

$$Z(T, V, 1) = \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega\left(n_i+\frac{1}{2}\right)+\frac{\varepsilon}{3}}{k_B T}} = e^{-\frac{\hbar\omega+2\frac{\varepsilon}{3}}{2k_B T}} \sum_{n_i=0}^{\infty} e^{-\frac{\hbar\omega n_i}{k_B T}} = \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}} e^{-\frac{\varepsilon}{3k_B T}}$$

$$Z(T, V, n) = \frac{e^{-\frac{\varepsilon n}{k_B T}}}{\left(2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)\right)^{3n}}$$

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} x^{n_i} = \frac{1}{1-x}$$

PRESIÓN DE VAPOR EN EQUILIBRIO CON UN SÓLIDO

$$Z(T, V, n) = \frac{e^{-\frac{\epsilon n}{k_B T}}}{\left(2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T}\right)\right)^{3n}}$$

Dado que el sólido y el vapor intercambian moléculas debemos usar el ensamble Gran canonico

$$Z_{GC_s} = \sum_{n_s=0}^{\infty} \frac{e^{\beta n_s (\mu + \epsilon)}}{\left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)\right)^{3n_s}} = \sum_{n_s=0}^{\infty} \left(\frac{e^{\beta (\mu + \epsilon)}}{\left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)\right)^3} \right)^{n_s}$$

$$Z_{GC} = \frac{1}{1 - \frac{e^{\beta (\mu + \epsilon)}}{\left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)\right)^3}} = \left(1 - \frac{e^{\beta (\mu + \epsilon)}}{\left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right)\right)^3} \right)^{-1}$$

$$\sum_{n_i=0}^{\infty} x^{n_i} = \frac{1}{1-x}$$

$$Z_{GC} = \left(1 - \frac{e^{\beta(\mu+\varepsilon)}}{\left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right)^3} \right)^{-1} \quad 14$$

$$n_s(T, V, \mu) = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \mu} = -k_B T \frac{\partial \ln \left(1 - \frac{e^{\beta(\mu+\varepsilon)}}{\left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right)^3} \right)}{\partial \mu} = \frac{e^{\beta(\mu+\varepsilon)}}{\left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right)^3 - e^{\beta(\mu+\varepsilon)}}$$

$$\text{Si } n_s \gg 1 \quad e^{\beta(\mu+\varepsilon)} = \frac{n_s}{1+n_s} \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right)^3 = \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right)^3$$

$$n_g = V \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\beta \mu_g} \quad \rightarrow \quad e^{\beta \mu_g} = \frac{n_g}{V} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{-\frac{3}{2}}$$

$$\text{En equilibrio } \mu_g = \mu \quad \frac{n_g}{V} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{-\frac{3}{2}} e^{\beta \varepsilon} = \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right)^3$$

$$P_V = \frac{n_g}{V} k_B T = \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{e^{-\beta \varepsilon}}{\beta^{\frac{5}{2}}} \left(2 \sinh \left(\frac{\beta \hbar \omega}{2} \right) \right)^3$$

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Definimos adsorción, como el fenómeno en el cual moléculas de un gas se ligan a la superficie del sólido, siendo diferente de absorción, en la cual el gas penetra el volumen del sólido.

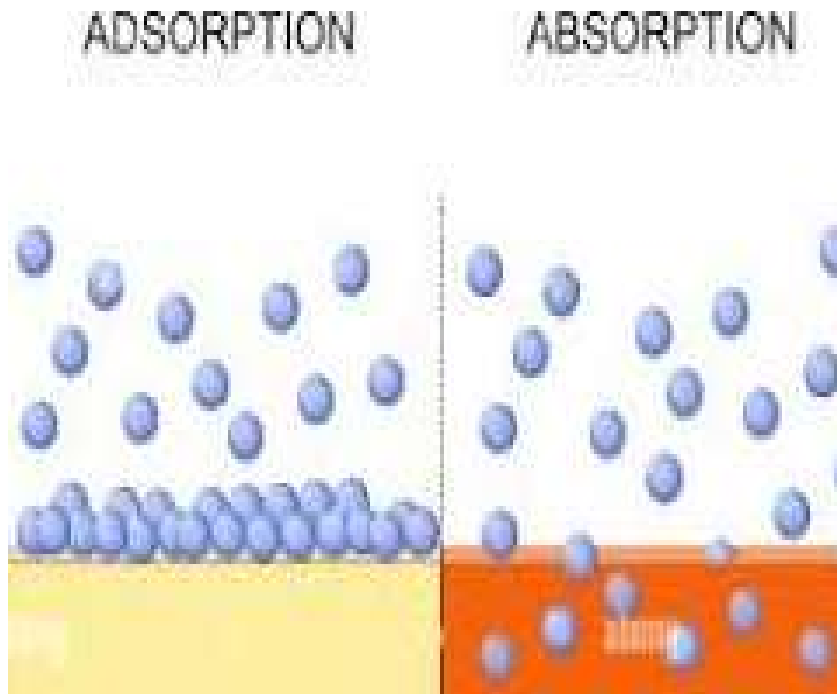
En la adsorción el gas queda ligado a sitios fijos de la superficie y puede ocurrir el proceso inverso o desorción.

En equilibrio termodinámico, ambos procesos ocurren con igual velocidad de modo que la concentración del gas en la superficie del sólido permanece constante.

El resultado final es la formación de una película en la superficie del material.

Consideremos M sitios de adsorción; en cada uno se puede absorber solo una de las n moléculas, la cual adquiere una energía $-E_0$. Consideraremos además que las moléculas adsorbidas no interactúan entre sí, y el gas se comporta como ideal por lo que lo podemos pensar como un reservorio de moléculas.

Para hallar la isoterma de adsorción debemos hallar Z_{GC} del gas adsorbido.



ADSORCIÓN

16

$$Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{n=0}^M e^{\frac{\mu n}{k_B T}} Z_c(T, V, n),$$

donde no incluimos la corrección de Gibbs porque las partículas se distinguen por el sitio donde fueron absorbidas.

Si tengo n partículas, tendré $\frac{M!}{n!(M-n)!}$ formas de distribuir las en M sitios de adsorción, y todos estos microestados tienen la misma energía $E = -nE_0$:

$$Z_c(T, V, n) = \frac{M!}{n!(M-n)!} e^{\frac{nE_0}{k_B T}} \Rightarrow Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{n=0}^M e^{\frac{n(\mu+E_0)}{k_B T}} \frac{M!}{n!(M-n)!}$$

Usando que $\sum_{n=0}^M x^n \frac{M!}{n!(M-n)!} = (1+x)^M$ obtenemos

$$Z_{GC}(T, V, \mu) = \left(1 + e^{\frac{\mu+E_0}{k_B T}}\right)^M$$

ADSORCIÓN

17

$$Z_{GC}(T, V, \mu) = \left(1 + e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}\right)^M$$

$$n(T, V, \mu) = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \mu} = k_B T \frac{\partial \ln \left(1 + e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}\right)^M}{\partial \mu}$$

$$n(T, V, \mu) = \frac{M k_B T}{\left(1 + e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}\right)^M} \left(1 + e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}\right)^{M-1} e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}} \frac{1}{k_B T}$$

$$n(T, V, \mu) = \frac{M e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}}$$

La fracción de sitios ocupados, isoterma de adsorción:

$$f = \frac{n(T, V, \mu)}{M} = \frac{e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}}$$

ADSORCIÓN

18

$$f = \frac{n(T, V, \mu)}{M} = \frac{e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}}$$

En equilibrio y considerando a un gas como un gas ideal $\mu = \mu_g$ $e^{\beta \mu_g} = \frac{n_g}{V} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{-\frac{3}{2}}$, reemplazando:

$$f = \frac{\frac{n_g}{V} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{-\frac{3}{2}} e^{\beta E_0}}{1 + \frac{n_g}{V} \left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{-\frac{3}{2}} e^{\beta E_0}} = \frac{\frac{n_g}{V}}{\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta E_0} + \frac{n_g}{V}} = \frac{P\beta}{\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta E_0} + P\beta} = \frac{P}{\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta E_0} \beta^{-\frac{5}{2}} + P}$$

$$f = \frac{P}{P_0 - P} \text{ con } P_0 = \frac{\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta E_0}}{\beta^{\frac{5}{2}}}$$



FIN
CLASE 15