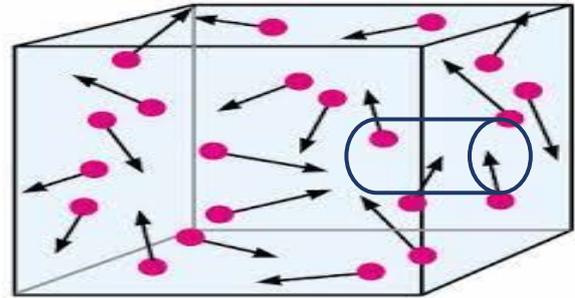


**Clase 16 Efusión: es el proceso por el cual un gas escapa por un pequeño orificio.**

Consideremos que el orificio es lo suficientemente pequeño como para que el gas en el interior del contenedor permanezca en equilibrio, sin perturbarse por el gas que escapa. El objetivo es hallar el flujo de moléculas hacia el exterior por unidad de área, es decir, la velocidad de escape por unidad de área del hueco,  $\phi = \frac{d^2N}{dt dA}$

Calculamos primero, el número de moléculas con una velocidad entre  $\vec{v}$  y  $\vec{v} + d\vec{v}$  que chocan con el área  $dA$  de la pared del contenedor en un tiempo  $dt$ . Este será proporcional al volumen de un cilindro de base  $dA$  y altura  $v_z dt$ , donde  $z$  es la normal a la superficie del orificio. Considerando la probabilidad de que una molécula tenga una velocidad entre  $\vec{v}$  y  $\vec{v} + d\vec{v}$ :



$$f(\vec{v})d\vec{v} = \left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\beta m \vec{v}^2}{2}} d^3v$$

Obtenemos el número de moléculas por unidad de volumen con velocidad comprendida entre  $\vec{v}$  y  $\vec{v} + d\vec{v}$  multiplicando por la densidad:

$$dn = \frac{N}{V} f(\vec{v}) d\vec{v}$$

Si consideramos ahora aquellas que se encuentran en el volumen determinado por  $dA v_z dt$  que son las que tienen probabilidad de llegar al orificio en  $dt$ :

$$d^5N = dn dA v_z dt = \frac{N}{V} v_z f(\vec{v}) d\vec{v} dA dt$$

Para determinar el número de moléculas que chocan por unidad de área y tiempo integramos:

$$\phi = \frac{d^2N}{dt dA} = \frac{N}{V} \iiint v_z f(\vec{v}) d\vec{v}$$

Para realizar la integración podemos reescribir a  $v_z$  y  $d\vec{v}$  en coordenadas esféricas:

$$\phi = \frac{N}{V} \iiint v \cos\varphi f(\vec{v}) v^2 \sin\varphi dv d\theta d\varphi$$

Respecto a los límites de integración, aplicando que  $v_z > 0$ ,  $\varphi$  solo puede variar entre 0 y  $\frac{\pi}{2}$  mientras que las otras componentes no tienen restricción:

$$\phi = \frac{N}{V} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} v^3 \cos\varphi \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \sin\varphi d\varphi d\theta dv$$

$$\phi = \frac{2\pi N}{V} \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\varphi \sin\varphi d\varphi = \frac{N}{V} \left(\frac{k_B T}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Usando el resultado de la clase anterior,  $\langle v \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi m}\right)^{\frac{1}{2}}$  obtenemos que el flujo de moléculas:

$$\phi = \frac{N}{4V} \langle v \rangle$$

Observar que si consideramos un vapor en equilibrio con un líquido, la ecuación de flujo da el número promedio de partículas que chocan la superficie del líquido por unidad de área y tiempo.

### Sistemas Abiertos: El ensamble Gran canónico

Extendamos nuestro formalismo al caso de sistemas abiertos, es decir, que pueden intercambiar calor con un baño térmico y partículas con un reservorio. Estos sistemas son descritos por el *ensamble gran canónico*, en el cual debemos considerar microestados que además de acceder a cualquier valor para la energía, pueden estar conformados por un número de partículas variable. Como primer paso, consideraremos un sistema total que incluya a mi sistema y al entorno que será un reservorio de calor a temperatura  $T$  y de materia a potencial químico  $\mu$ . En estas condiciones el sistema más el entorno es un sistema aislado donde:

$$E = E_s + E_r \text{ y } dE = 0 \quad (1) \quad \text{y} \quad N = N_s + N_r \text{ y } dN = 0 \quad (2)$$

Donde nuestro sistema, denotado con el subíndice  $S$ , puede tener  $0 \leq N_s \leq N$  and  $0 \leq E_s \leq E$ . Además, como el reservorio es muy grande podemos plantear:

$$\frac{E_s}{E} = \left(1 - \frac{E_r}{E}\right) \ll 1 \Rightarrow E \approx E_r \text{ and } \frac{N_s}{N} = \left(1 - \frac{N_r}{N}\right) \ll 1 \Rightarrow N \approx N_r \quad (3)$$

Considerando que el sistema y el reservorio constituyen un sistema aislado, el número de estados los podemos reescribir usando (1) y (2):

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_s(E_s, N_s) \Omega_r(E_r, N_r) = \Omega_s(E_s, N_s) \Omega_r(E - E_s, N - N_s)$$

La probabilidad de encontrar al sistema en un estado  $i$  específico, con  $E_i$  y  $N_s$ , esta dada por el número de microestados del reservorio compatibles con esa condición, es decir:

$$\Omega(E, V, N) = \Omega_r(E - E_i, N - N_s)$$

Desde esta expresión podemos obtener la entropía del sistema total (sistema+reservorio):

$$S(E, V, N) = k_B \ln(\Omega_r(E - E_i, N - N_s))$$

Con este resultado podemos, de la misma forma que en ensamble canónico, en base a las relaciones (3) desarrollar en serie de Taylor para  $E_i$ , y  $N_s \rightarrow 0$  a la entropía a primer orden.

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k_B \ln(\Omega_r(E, N)) + \frac{\partial(k_B \ln(\Omega_r(E - E_i, N - N_s)))}{\partial(E - E_i)} \frac{\partial(E - E_i)}{\partial E_i} \Big|_{E_i, N_s=0} E_i \\ &\quad + \frac{\partial(k_B \ln(\Omega_r(E - E_i, N - N_s)))}{\partial(N - N_s)} \frac{\partial(N - N_s)}{\partial N_s} \Big|_{E_i, N_s=0} N_s + \dots \\ S(E, V, N) &\approx k_B \ln(\Omega_r(E, N)) - \frac{\partial(k_B \ln(\Omega_r(E, N)))}{\partial E} E_i - \frac{\partial(k_B \ln(\Omega_r(E, N)))}{\partial N} N_s, \end{aligned}$$

$$\text{Usando } E \approx E_r \text{ y } N \approx N_r: \frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial E} (k_B \ln(\Omega_r(E, N))) \text{ y } -\frac{\mu}{T} = \frac{\partial}{\partial N} (k_B \ln(\Omega_r(E, N)))$$

$$k_B \ln(\Omega_r(E - E_i, N - N_s)) \approx k_B \ln(\Omega_r(E, N)) - \frac{1}{T} E_i + \frac{\mu}{T} N_s,$$

desde donde obtenemos:  $\Omega_r(E - E_i, N - N_s) \approx \Omega_r(E, N) e^{-\frac{E_i - \mu N_s}{k_B T}}$  así, como la probabilidad de que nuestro sistema tenga energía  $E_i$  y numero de partículas  $N_s$  es proporcional al número de estados  $\Omega_r$ , llegamos a:

$$P_{E_i N_s} \propto \Omega_r(E - E_i, N - N_s) \propto e^{-\frac{1}{k_B T} E_i + \frac{\mu}{k_B T} N_s}$$

El factor de proporcionalidad lo determinamos de la condición de normalización y nos llevará a la función de partición gran canónica:

$$\sum_i P_{i, N_s} = c \sum_{N_s} \sum_i e^{-\frac{E_i - \mu N_s}{k_B T}} = 1 \Rightarrow Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{N_s} \sum_i e^{-\frac{E_i - \mu N_s}{k_B T}} \Rightarrow P_{i, N_s} = \frac{e^{-\frac{E_i - \mu N_s}{k_B T}}}{Z_{GC}}$$

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

La energía interna y el valor medio del número de partículas:

$$U = \frac{\sum_{N_s} \sum_i E_i e^{-\frac{E_i - \mu N_s}{k_B T}}}{\sum_{N_s} \sum_i e^{-\frac{E_i - \mu N_s}{k_B T}}} \quad \langle N \rangle = \frac{\sum_{N_s} \sum_i N_s e^{-\frac{E_i - \mu N_s}{k_B T}}}{\sum_{N_s} \sum_i e^{-\frac{E_i - \mu N_s}{k_B T}}}$$

Usando la formulación de Gibbs:  $S(T, V, \mu) = -k_B \langle \ln P_{iN_s} \rangle = -k_B \left\langle \ln \left( \frac{e^{-\frac{E_i - \mu N_s}{k_B T}}}{Z_{GC}} \right) \right\rangle$

$$S(T, V, \mu) = -k_B \left\langle -\frac{E_i - \mu N_s}{k_B T} - \ln Z_{GC} \right\rangle = \frac{U}{T} - \frac{\mu \langle N \rangle}{T} + k_B \ln Z_{GC} \quad (4)$$

En adelante usaremos la notación  $\langle N \rangle = N$  y omitiremos el subíndice s. Definamos el potencial gran canónico como:  $\varphi_{GC} = U - TS - \mu N$ .

De (4) podemos escribirlo:  $\varphi_{GC} = -k_B T \ln(Z_{GC}(T, V, \mu))$

Considerando la relación de Euler,  $U = TS - pV + \mu N$  llegamos a que  $\varphi_{GC} = -pV = U - TS - \mu N$ , desde donde obtenemos el potencial gran canónico relacionado a variables termodinámicas:

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

Diferenciando  $d(pV(T, V, \mu)) = SdT + pdV + Nd\mu$ , obteniendo las funciones termodinámicas:

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

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

En el caso continuo, la densidad en el espacio de fase o distribución gran canónica, corresponde a integrar todo el espacio de fase y sumar los posibles valores de N, se escribe:

$$\rho_{GC}(q_v, p_v, N_s) = \frac{e^{-\frac{H(q_v, p_v) - \mu N}{k_B T}}}{Z_{GC}} \quad \text{donde} \quad Z_{GC} = \sum_N \frac{1}{h^{3N}} \int e^{-\frac{H(q_v, p_v) - \mu N}{k_B T}} d^{3N} p d^{3N} q$$

### El gas ideal en el ensamble Gran Canónico

Cuando consideramos la relación entre el ensamble microcanónico y canónico, vimos que el escribimos,

$Z(T, V, N) = \sum_E g(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}$ , donde E no es fija, pero si los es su valor medio U y g(E) nos da la degeneración de los estados con energía, mientras que  $Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left( e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right)^N Z_C(T, V, N)$ . De la misma forma, tanto E como el número de partículas no están fijos, pero si lo están sus promedios.

Para partículas no interactuantes indistinguibles:  $Z_C(T, V, N) = \frac{1}{N!} Z_C(T, V, 1)^N$

$$Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \left( e^{\frac{\mu}{k_B T}} \right)^N \frac{1}{N!} Z_C(T, V, 1)^N = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \left[ e^{\frac{\mu}{k_B T}} Z_C(T, V, 1) \right]^N$$

Recordando que la serie converge a  $\sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} A^N = e^A$

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

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

$$p(T, V, \mu) = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial V} = k_B T e^{\frac{\mu}{k_B T}} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} (5) \quad N(T, V, \mu) = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \mu} = V \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{\mu}{k_B T}}$$

Estas expresiones son las ecuaciones de estado de un gas ideal en función de  $T$ ,  $V$ , y  $\mu$ , observar que se pueden combinar para obtener las ya conocidas.

### Isotermas de Adsorción:

Supongamos un material sólido en contacto con un gas en equilibrio a temperatura constante. A diferencia de los átomos o moléculas en el volumen, los de la superficie encuentran desbalanceadas sus interacciones con otros átomos del sólido, pudiendo por lo tanto atraer moléculas del gas.

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, el gas se comporta como ideal y lo podemos pensar como un reservorio de moléculas. Para hallar la isoterma de adsorción debemos hallar  $Z_{GC}$  del gas adsorbido.

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

donde no incluimos la corrección de Gibbs porque las partículas se pueden distinguir 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 estas formas o microestados tienen la misma energía  $-NE_0$ :

$$Z_c(T, V, N) = \frac{M!}{N!(M-N)!} e^{\frac{NE_0}{k_B T}} \Rightarrow Z_{GC}(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^M e^{\frac{\mu N + NE_0}{k_B T}} \frac{M!}{N!(M-N)!}$$

Usando que  $\sum_{N=0}^M x^N \frac{M!}{N!(M-N)!} = (1+x)^M$  obtenemos  $Z_{GC}(T, V, \mu) = \left( 1 + e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}} \right)^M$ .

El número medio de moléculas adsorbidas es:  $N(T, V, \mu) = k_B T \frac{\partial \ln Z_{GC}}{\partial \mu} = \frac{M e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}}$

La fracción de sitios ocupados determina la isoterma de adsorción:  $f = \frac{N(T, V, \mu)}{M} = \frac{e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}}{1 + e^{\frac{\mu + E_0}{k_B T}}}$

Considerando que en equilibrio los potenciales de las moléculas adsorbidas y las del gas se igualan  $\mu = \mu_g$ . Obtenemos el potencial químico de un gas adsorbido a partir del gas ideal:

$$\mu = \mu_g = k_B T \ln \left( \frac{N}{V} \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{-\frac{3}{2}} \right)$$

Reemplazando, obtenemos  $f(T)$ , esta isoterma se suele reescribir en función de la presión usando la expresión correspondiente a un gas ideal (5):

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