

# Mecánica Estadística

## Guía de problemas N°4

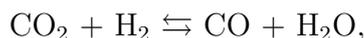
25 de septiembre de 2023

1. Un superficie que consiste de  $M$  sitios de adsorción independientes está en equilibrio termodinámico con un gas ideal monoatómico. Cada sitio puede alojar hasta dos moléculas del gas: si hay 0 o 1 molécula en un sitio la energía es cero, mientras que si la ocupación es de 2 moléculas la energía es  $\epsilon$ .
  - a) Escribir el Hamiltoniano del sistema (Ayuda: puede usar deltas de Kronecker para escribir la energía).
  - b) Calcular la gran función de partición.
  - c) Calcular la isoterma de adsorción, es decir, la fracción media de moléculas que están sobre la superficie  $\theta$  ( $\theta = N/M$ , donde  $N$  es el número medio de moléculas adsorbidas) como función de la temperatura  $T$  y presión  $P$  del gas.
  - d) Determinar a qué valores tiende  $\theta$  cuando, a temperatura finita, la presión  $P$  tiende a cero o infinito.
2. Un material posee una superficie con  $M$  sitios de adsorción. Estos sitios son de dos tipos: hay  $M/2$  sitios del tipo 1 que pueden estar vacíos u ocupados con una sola molécula de gas, y también hay  $M/2$  sitios del tipo 2 que pueden estar vacíos u ocupados con una o hasta dos moléculas de gas. Asumiendo que no hay interacciones entre las moléculas adsorbidas, la energía de adsorción se define como  $E_{i,j} = \epsilon n_{i,j}$ , donde  $\epsilon$  es una constante positiva y  $n_{i,j}$  es la ocupación de un dado sitio  $j$  del tipo  $i$  ( $i = 1$  o  $2$ ).
  - a) Escribir el Hamiltoniano del sistema.
  - b) Calcular la gran función de partición.
  - c) Calcular la isoterma de adsorción como función de la temperatura  $T$  y el potencial químico  $\mu$ .
3. En un modelo de adsorción más sofisticado se asume que cuando dos moléculas se adsorben sobre un mismo sitio interactúan a través de un modo vibracional de frecuencia  $\omega$ . Para tener en cuenta este efecto, suponer que la superficie está formada por  $M$  sitios independientes y la energía se obtiene de la siguiente manera: si el sitio está vacío

la energía es 0, si está ocupado por una molécula es  $\epsilon_1$  y si hay una segunda molécula adsorbida la energía pasa a ser  $\epsilon_2 + n'\hbar\omega$ , donde la variable  $n' = 0, 1, 2, \dots$  determina el estado vibracional de esas dos moléculas. Calcular:

- La gran función de partición.
- El gran potencial  $\Psi$ .
- La isoterma de adsorción como función de la temperatura  $T$  y el potencial químico  $\mu$ .

4. A una temperatura fija de  $T = 1.200$  K, los gases que participan en la reacción



están en equilibrio químico dentro de un recipiente de volumen  $V$ . Si este volumen aumenta mientras se mantiene  $T$  constante, ¿aumenta, disminuye o permanece invariable la concentración relativa de  $\text{CO}_2$ ?

5. Considerar una reacción química entre  $m$  gases ideales dada por la expresión

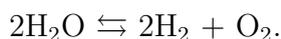
$$\sum_{i=1}^m b_i B_i = 0, \quad (1)$$

los cuales se encuentran encerrado en un volumen  $V$ , a una temperatura  $T$  y a una presión total  $P$ . Sea  $p_i$  la presión parcial de equilibrio de cada una de estas especies. Demostrar que la ley de acción de masas puede reescribirse de la siguiente manera

$$p_1^{b_1} p_2^{b_2} \cdots p_m^{b_m} = K_p(T), \quad (2)$$

donde  $K_p(T)$  es una constante de equilibrio que sólo depende de  $T$

6. Suponer que se introducen  $\nu_0$  moles de  $\text{H}_2\text{O}$  en fase gas en un recipiente de volumen  $V$ , manteniendo la temperatura  $T$  suficientemente baja como para evitar que este gas comience a disociarse. Sin embargo, al aumentar  $T$  se producirá la reacción química



Llamemos  $\xi$  a la fracción de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  que se han disociado a una dada  $T$  y presión total  $P$ . Escribir una expresión matemática que vincule  $\xi$ ,  $P$  y  $K_p(T)$  (esta constante de equilibrio es la definida en el problema anterior).

7. En un recipiente cerrado de volumen  $V = 0,2$  m<sup>3</sup> y a una temperatura  $T = 700$  K, se encuentran en equilibrio y en fase gas  $4 \times 10^{-4}$  moles de  $\text{H}_2$ ,  $2 \times 10^{-4}$  moles de  $\text{I}_2$  y  $2,09 \times 10^{-3}$  moles de  $\text{HI}$ , moléculas que reaccionan de acuerdo a la ecuación química



Si se agregan  $10^{-3}$  moles de  $\text{HI}$  manteniendo al temperatura constante, ¿cuál será la cantidad de cada una de las especies luego de que se restablezca el equilibrio?. Ayuda: considerar que cada uno de los gases se comportan en forma ideal.