

FYSA2042 kevät 2024

Harjoitus 1

Huom: Kurssilla arvioidaan vain yksi kirjallisena palautettu demovastaus!

Jos et osallistu tähän demotilaisuuteen, palauta ratkaisu ke 13.3.2024 klo 8:15 mennessä joko Moodleen, Matin työhuoneelle, sähköpostilla Matille, tai suoraan Matille viikon ensimmäisen demotilaisuuden alussa.

Demo 1

Note: Only one written demo return is accepted in this course!

If you are not attending this demo session, please return solutions by Wednesday 13.3.2024 8:15 to Moodle, Matti's office, email to Matti, or directly to Matti.

Questions in English are in the end of this sheet.

1. Molekyyliä XX halutaan adsorboida pinnalle, jossa se voi tarttua N kohtaan. Tällainen prosessi on esim. haitallisten (esim. haisevien) molekyylien imeyttäminen kaasusta aktiivihilisuodattimeen, missä aktiivihili on puhdasta ja hyvin huokoista hiiltä. Oletetaan, etteivät pinnalle adsorboituneet molekyylit vaikuta toisiinsa. Jos pinnalla on n molekyyliä, joista kunkin sidosenergia pintaan on $-\epsilon$, niin suurkanoninen partitiofunktion on

$$\mathcal{Z}(T, \mu) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{(N-n)!n!} e^{-\beta(-n\epsilon - n\mu)}. \quad (1)$$

Mistä kerroin $\frac{N!}{(N-n)!n!}$ tulee?

- (a) Osoita, että

$$\mathcal{Z}(T, \mu) := \mathcal{Z}_1(T, \mu)^N = (1 + e^{\beta(\epsilon + \mu)})^N. \quad (2)$$

Miksi partitiofunktio on tulo yhden adsorbtiokohdan partitiofunktioista \mathcal{Z}_1 ?

- (b) Mikä on todennäköisyys, että tietty adsorbtiokohta on tyhjä ja millä todennäköisyydellä kyseisessä kohdassa on yksi molekyyli XX?
 - (c) Miten suurkanonisen partitiofunktion $\mathcal{Z}(T, \mu)$ voi johtaa kanonisista partitiofunktioista?
2. (a) Tarkastellaan kaasuseosta, josta osa on molekyyliä XX. Oletetaan, että seosta voi kuvata ideaalikaasuna, ja että molekyylien XX massa on m ja osapaine kaasussa on P . Osoita, että molekyylien XX kemiallinen potentiaali kaasussa on

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{P \lambda_T^3} \right), \quad (3)$$

missä deBroglie'n (terminen) aallonpituus on (ks. kurssin A-osa)

$$\lambda_T := \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2}. \quad (4)$$

- (b) Yhdistä edellä annettu kemiallisen potentiaalin kaava aiemmin saatuihin tuloksiin, ja todista, että molekyylien XX peitto on

$$\theta(P) = \frac{P}{\frac{k_B T}{\lambda_T^3} e^{-\beta\epsilon} + P} \quad \text{Langmuir'in isotermi.} \quad (5)$$

Kaava esitetään usein muodossa

$$\theta(P) = \frac{KP}{1 + KP}, \quad \text{missä } K := \frac{\lambda_T^3}{k_B T} e^{\beta\epsilon} \quad \text{Langmuir'in vakio.} \quad (6)$$

- (c) Hahmottele muutamia isotermejä $\theta(P)$. Miten käyrät muuttuisivat, jos kuhunkin adsorbtiokohtaan voisi kiinnittyä yhden sijasta neljä XX molekyyliä?
3. Irving Langmuir johti adsorptioisotermien kaavan lähtien kolmesta oletuksesta:
- i Pintayksikköä ja aikayksikköä kohti pinnalle tulevien molekyylien määrä r_{inc} ($inc=$ incident) on verrannollinen kaasun paineeseen vakioämpötilassa (perustuu kineettiseen kaasuteoriaan).
 - ii Adsorptioiden molekyylien määrään vaikuttaa kolme tekijää: pinnalle tuleva määrä r_{inc} , todennäköisyys p_{ads} että molekyyli adsorboituu eikä siroa elastisesti takaisin, sekä p_{vac} , todennäköisyys että kohdalle sattuu tyhjä ($vac=$ vacant) eikä varattu adsorptiopaikka.
 - iii Desorption määrä on pintayksikköä ja aikayksikköä on sama kuin täyden pinnan pintayksikköä ja aikayksikköä kohti laskettu desorptiomäärä $r_{des,sat}$ ($sat=$ saturated) kertaa pinnan peitto θ .

Kaavoina

$$r_{inc} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mRT}} \quad (7)$$

$$r_{ads} = r_{inc}p_{ads}p_{vac} = r_{inc}p_{ads}(1 - \theta) \quad (8)$$

$$r_{des} = r_{des,sat}\theta. \quad (9)$$

Johda Langmuir'in isotermin kaava ehdosta, että tasapainossa pinnalle adsorboituu ja sieltä desorboituu sama määrä molekyyliä pinta- ja aikayksikköä kohti.

4. Keskustelunaihe: Review artikkelissa Swenson ja Stadie (Langmuir 2019, 35, 5409-5426) annetaan paljon esimerkkejä adsorptiosta ja kaavakuvia erityyppisistä tilanteista. Vilkaikaa erityisesti statistisen mekaniikan käsittelyjä ja mitä kaikkea niissä otetaan huomioon vuorovaikutuksista yms., miten suurkanoninen partitiofunktio esitetään, ja miten kemiallinen potentiaali liittyy tasapainoehtoihin.

1. We want to adsorb molecules XX on a surface that has N adsorption sites. Such a process is, for example, purifying gas from unwanted (e.g. smelly) molecules using an active coal filter, where active coal is pure and very porous coal. Let's assume, that the molecules adsorbed on the surface don't interact with each other. If there are n molecules on the surface, each with the binding energy $-\epsilon$, then the grandcanonical partition function is

$$\mathcal{Z}(T, \mu) = \sum_{n=0}^N \frac{N!}{(N-n)!n!} e^{-\beta(-n\epsilon - n\mu)} . \quad (10)$$

Where does the coefficient $\frac{N!}{(N-n)!n!}$ come from?

- (a) Show that

$$\mathcal{Z}(T, \mu) := \mathcal{Z}_1(T, \mu)^N = (1 + e^{\beta(\epsilon + \mu)})^N . \quad (11)$$

Why does the partition function factorize to a product of single site partition functions \mathcal{Z}_1 ?

- (b) What is the probability, that a certain adsorption site is vacant / occupied ?
 (c) How would one derive the grand canonical partition function $\mathcal{Z}(T, \mu)$ from a canonical one?
2. (a) Let's examine a gas mixture which has some molecules XX. Assuming the mixture is ideal gas and the molecules XX has mass m and their partial pressure in the mixture is P , show that their chemical potential in the gas is

$$\mu = -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{P \lambda_T^3} \right) , \quad (12)$$

where the deBroglie'n (thermal) wavelength is (see course part A)

$$\lambda_T := \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mk_B T} \right)^{1/2} . \quad (13)$$

- (b) Combine the chemical potential formula with the earlier results, and prove that the coverage of molecules XX is

$$\theta(P) = \frac{P}{\frac{k_B T}{\lambda_T^3} e^{-\beta\epsilon} + P} \quad \text{Langmuir isotherm} . \quad (14)$$

The formula is often given in the form

$$\theta(P) = \frac{KP}{1 + KP} , \quad \text{where } K := \frac{\lambda_T^3}{k_B T} e^{\beta\epsilon} \quad \text{Langmuir constant} . \quad (15)$$

- (c) Sketch a few isotherms $\theta(P)$. How would the curves change, if each adsorption site could hold four instead of just one XX molecule?

3. Irving Langmuir made three assumptions in deriving the isotherms:

- i The rate of incident molecules to the surface per unit area and unit time r_{inc} is proportional to the gas pressure at a constant temperature (based on the kinetic theory of gases).
- ii Three factors determine the number of adsorbed molecules: The number of incident molecules r_{inc} , the probability to become adsorbed p_{ads} (as opposed to elastic scattering), and the probability p_{vac} that there happens to be a vacant adsorption site (as opposed to an occupied one).
- iii The rate of desorbed molecules per unit area and unit time equals the rate for a fully covered (saturated) surface $r_{des,sat}$ times the coverage θ .

Written as formulas,

$$r_{inc} = \frac{P}{\sqrt{2\pi mRT}} \quad (16)$$

$$r_{ads} = r_{inc} p_{ads} p_{vac} = r_{inc} p_{ads} (1 - \theta) \quad (17)$$

$$r_{des} = r_{des,sat} \theta . \quad (18)$$

Derive the Langmuir's isotherm formula by requiring that in equilibrium the rate of adsorption and desorption are equal.

4. For a discussion: The review article by Swenson and Stadie (Langmuir 2019, 35, 5409-5426) give plenty of examples about adsorption events and schematics of various kinds of scenarios. Take a look at how the statistical mechanics calculations are done, and what is taken into account about interactions etc., how the grand canonical partition function is represented, and how the chemical potential expresses equilibrium conditions.