



## Introducción

En el siguiente informe se realizara el calculo de la energía interna, la energía libre de Gibbs y la entropía bajo condiciones estándar para una variedad de átomos, empleando para ello la función de partición translacional como electrónica y su respectiva integración, en el desarrollo del presente análisis, se seleccionaron ocho átomos como sujetos de estudio; sin embargo, el codigo desarrollado tiene la capacidad intrínseca de extender sus cálculos a cualquier átomo de peso ligero ( $Z \lesssim 40$ ).

		He	Ne	Al	Ba	Ar	Be	Br	C	H
$G_{298}^o$	mul teo exp									
$U_{298}^o$	teo exp error %									
$S_{298}^o$	teo exp error %									

Tabla 1: Resultados obtenidos usando la función de partición translacional (completo).

## Problema

Realice un programa que calcule el valor de las propiedades termodinámicas a condiciones estándar en los 8 átomos mencionados, compare sus resultados con los valores reportados y estime el porcentaje de error, en la tabla ?? mul es la multiplicidad del átomo, teo el valor teórico, exp el valor experimental registrado en distintos libros,  $G_{298}^o$  la energía libre de Gibbs,  $U_{298}^o$  la energía interna y  $S_{298}^o$  la entropía, todas a 298K y 1bar de presión, procederemos entonces ahora definiendo las propiedades termodinámicas solicitadas y su desarrollo matemático para implementarlo en el código.

## Planteamiento.

Para el desarrollo de este problema tenemos que tener en cuenta las constantes que nos definen los atomos a analizar información que se observa de mejor manera en la siguiente tabla:

Símbolo	Masa Atómica	Configuración Electrónica 3
He	$6.64 \cdot 10^{-27}$	$1s^2$
Ne	$3.35 \cdot 10^{-26}$	$[He]2s^22p^6$
Al	$4.48 \cdot 10^{-26}$	$[Ne]3s^23p^1$
Ba	$2.28 \cdot 10^{-25}$	$[Xe]6s^2$
Ar	$6.63 \cdot 10^{-26}$	$[Ne]3s^23p^6$
Be	$1.5 \cdot 10^{-26}$	$[He]2s^2$
Br	$1.32 \cdot 10^{-25}$	$[Ar]3d^14s^24p^5$
C	$2 \cdot 10^{-26}$	$[He]2s^22p^2$
H	$1.67 \cdot 10^{-027}$	$1s^1$

Tabla 2: Propiedades de algunos elementos químicos.

Con estos valores podemos calcular la función de partición translacional que tiene dependencia de la masa y la función de partición electrónica que tiene dependencia de la configuración electrónica mas específicamente de las degenerancias asociadas a las configuraciones electrónicas, las cuales podemos apreciar mejor en la tabla 3.

Configuración	Términos	$g_{el}$
$s^2, p^6, d^{10}$	$^1S$	1
$p, p^5$	$^2P$	2,4
$p^2, p^4$	$^3P, ^1D, ^1S$	1,5
$p^3$	$^2P, ^2D, ^4S$	6
$d, d^9$	$^2D$	4,6
$d^2, d^8$	$^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S$	5,9
$d^3, d^7$	$^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2P$	4,10
$d^4, d^6$	$^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3D, ^3P, ^1I, ^1G, ^1F$	
$d^5$	$^1D, ^1S$	1,9
	$^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D,$	
	$^2P, ^2S, ^1S, ^3S$	10

Tabla 3: Degenerancia dependiendo de la configuración electrónica de el último subnivel.

Multiplicidad	Átomo
$g_{el} = 1$	Helio
$g_{el} = 1$	Neón
$g_{el} = 2$	Aluminio
$g_{el} = 1$	Bario
$g_{el} = 1$	Argón
$g_{el} = 1$	Berilio
$g_{el} = 4$	Bromo
$g_{el} = 1$	Carbono
$g_{el} = 1$	Hidrógeno

Tabla 4: Relación entre la multiplicidad y el átomo.

## Entropía

Para la entropía translacional  $S_{tras}$  que refiere a la contribución del desorden termodinámico debido al movimiento translacional de las partículas. La entropía  $S_{tras}$  de un gas ideal se puede expresar en términos de su función de partición translacional  $q_{tras}$  de la siguiente manera:

$$q_{\text{trans}} = \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (1)$$

Donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $h$  es la constante de Planck. El volumen se puede despejar asumiendo el comportamiento de gas ideal desde la ecuación de un gas ideal:

$$PV = nRT \quad (2)$$

$$\frac{\bar{V}}{N_A} = \frac{RT}{N_A P} \quad (3)$$

El volumen proporcionado se expresa inicialmente en litros. Sin embargo, para facilitar los cálculos se convierte este volumen a metros cúbicos  $m^3$ .

Con esto podemos usar la ecuación que modela la entropía de un ensamble canónico y en vez de usar  $Q$  que hace referencia a el conjunto de todas las funciones de partición hacemos uso únicamente de la parte transaccional para el calculo de la entropía de esta de la siguiente manera:

$$S = k_B T \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{V,N} + k_B \ln Q \quad (4)$$

Realizando la derivada teniendo en cuenta solo el aporte de la transaccional llegamos a la expresión:

$$S_{\text{tras}} = \frac{3}{2} k_B + k_B \ln(q_{\text{tras}}) \quad (5)$$

Que mediante una simplificación y utilizando las propiedades de los logaritmos llegamos a la expresión:

$$S_{\text{tras}} = k_B \ln(q_{\text{tras}} e^{\frac{3}{2}}) \quad (6)$$

El proceso es similar para encontrar la entropía referente a la función de partición electrónica, simplemente basta con el hecho de partir de la aproximación de que para los átomos mono-atómicos la función de partición es aproximadamente igual a la degeneración del átomo que se este estudiando.

$$q_{\text{ele}}(T) = g_{e1} \quad (7)$$

Y al remplazar en 4 obtendríamos como ecuación de entropía electrónica lo siguiente:

$$S_{\text{ele}} = R \ln(g_{e1}) \quad (8)$$

De la ecuación 8 podemos notar que aquellos sistemas que no posean estados degenerados ( $g_{e1} = 1$ ) no tendrán contribución electrónica ya que eso se puede interpretar como que se encuentra en su estado basal lo que implicaría que no tiene caos.

Y finalmente para calcular la entropía de ambas funciones de partición combinadas seria necesario plantear el desarrollo de la ecuación 4 para las dos funciones de partición en simultaneo lo que nos implicaría que  $Q$  esta dado de la forma:

$$Q = \frac{q_t^N q_e^N}{N!} \quad (9)$$

Y al remplazar esto en 4 obtenemos:

$$S_{\text{ele,tras}} = \frac{5}{2} R + R \ln \left( \left( \frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{N_A} g_{e1} \right) \quad (10)$$

## Energía interna

Nos indica la energía que tiene un sistema por el hecho de ser sistema y esto se encuentra ligado a la temperatura que posee el sistema, dentro de la termodinámica, para gases ideales, se define como:

$$U = k_B T^2 \left( \frac{\partial \ln(Q)}{\partial T} \right) \quad (11)$$

Que al momento de utilizar la ecuación que planteamos para definir la función de partición translacional la ecuación 1 si remplazamos en 11 obtenemos:

$$U_{tras} = \frac{3}{2} RT \quad (12)$$

Del mismo modo utilizando la función de partición electrónica que plantemos en 7 al remplazar esta ecuación en 11 obtenemos:

$$U_{ele} = 0 \quad (13)$$

De esto podemos notar que este resultado es el planteado por la termodinámica dado que para un gas ideal, la energía interna no depende de la estructura atómica, pues todos los átomos poseen la misma energía interna.

Y de el mismo modo utilizando la ecuación 9, como la función de partición electrónica es constante al momento de realizar la derivada de la ecuación 11 la energía interna del conjunto de funciones de partición obtenemos nuevamente el mismo resultado de la ecuación 12.

## Energía libre de Gibbs.

Esta energía nos hace referencia a cual es la energía que tiene el sistema una vez sustraída la energía por el desorden mejor definido como la entropía, en la termodinámica clásica la describimos mediante la siguiente ecuación:

$$G = H - TS \quad (14)$$

Mientras que usando la función de partición canónica y la física estadística, la podemos expresar como:

$$G = -k_B T \ln(Q) + k_B T \quad (15)$$

Con esto podríamos definir que para la función de partición translacional la energía libre de Gibbs quedaría de la siguiente manera:

$$G_{trans} = RT \ln \left( \frac{e}{q_{trans}} \right) \quad (16)$$

Y del mismo modo para la electrónica la plantearíamos de la siguiente forma:

$$G_{ele} = RT \ln \left( \frac{e}{g_{el}} \right) \quad (17)$$

Y para el calculo al momento de utilizar las dos funciones de partición como la forma en la que nosotros definiríamos ese conjunto de funciones esta dado bajo la ecuación 9 se hace uso de la aproximación de Stirling

$$\ln \left( \frac{q_t^N q_e^N}{N!} \right) = N \ln(q_t q_e) - N \ln(N) + N \quad (18)$$

Si reemplazamos este resultado en la ecuación 15, teniendo en cuenta que estamos trabajando con un número de Avogadro de partículas la ecuación que nos daría la energía libre de Gibbs con las dos funciones de partición queda de la forma:

$$G_{trans,ele} = -RT \ln \left( \frac{q_t q_e}{N_A} \right) \quad (19)$$

## 1 Función de Partición Translacional

Utilizando la ecuación 6, es posible determinar la contribución a la entropía proveniente de la función de partición translacional. Asimismo, mediante la ecuación 16, podemos calcular la energía libre de Gibbs asociada a dicha función de partición. De manera complementaria, según lo deducido en la ecuación 12, la energía interna de los átomos livianos ( $Z \lesssim 40$ ) se mantiene constante. Esta información se presenta de manera más clara en la tabla siguiente, donde se comparan estos valores con sus respectivos errores respecto a los valores teóricos.

Empezando por la entropía los valores obtenidos y comparados con las literatura se pueden visualizar de mejor manera en la siguiente tabla:

Entropía de cada átomo	Valor (J/mol*K)	Valor en la literatura (J/mol*K)	% Error
Entropía translacional del Helio	117.72	126.15	6.68%
Entropía translacional del Neón	137.90	146.33	5.76%
Entropía translacional del Aluminio	141.52	164.54	13.99%
Entropía translacional del Bario	161.81	170.24	4.95%
Entropía translacional del Argón	146.41	154.84	5.44%
Entropía translacional del Berilio	127.84	136.27	6.19%
Entropía translacional del Bromo	163.70	175.02	6.47%
Entropía translacional del Carbono	131.43	158.10	16.87%
Entropía translacional del Hidrógeno	100.52	114.71	12.37%

Tabla 5: Entropía utilizando la función de partición translacional

Continuando con el desarrollo la energía libre de Gibbs se visualiza en la tabla 6 notese que no se compara con los valores de la literatura ya que los valores de la literatura hacen referencia al valor estándar de  $\Delta G$  de formación. Este valor representa el cambio en la energía libre de Gibbs que ocurre cuando una sustancia se forma a partir de sus elementos en su estado estándar, a una presión y temperatura específicas. Es una medida de la estabilidad relativa de una sustancia en comparación con sus elementos constituyentes por lo que no es posible realizar su comparación con respecto a los datos calculados.

Energía Libre De Gibbs	Valor (J/mol*K)
Gibbs translacional del Helio	-28903.33
Gibbs translacional del Neón	-34918.30
Gibbs translacional del Aluminio	-35998.13
Gibbs translacional del Bario	-42049.25
Gibbs translacional del Argón	-37456.77
Gibbs translacional del Berilio	-31920
Gibbs translacional del Bromo	-42612.42
Gibbs translacional del Carbono	-32988.66
Gibbs translacional del Hidrógeno	-23775.44

Tabla 6: Energía Libre de Gibbs usando la función de partición translacional

Y como se mencionó anteriormente, la energía interna estaría dada por la ecuación 12, por lo que su valor para los átomos en los cuales se está calculando sería equivalente de manera equitativa para todos ellos a:

$$U_{trans} = 3718.35J \quad (20)$$

## 2 Función de Partición Electrónica

Utilizando la ecuación 8, es posible determinar la contribución a la entropía proveniente de la función de partición electrónica aunque como podemos ver en la tabla 7 solo hay aporte de entropía electrónica de los átomos que poseen

una degenerancia mayor a 1 como se explico en el planteamiento. Empezando por la entropía los valores obtenidos al ser el aporte electrónico muy bajo no se justifica compararlo con la literatura por el error tan alto que posee.

Entropía Electrónica	Valor (J/mol*K)
Entropía electrónica del Helio	0.00
Entropía electrónica del Neón	0.00
Entropía electrónica del Aluminio	5.76
Entropía electrónica del Bario	0.00
Entropía electrónica del Argón	0.00
Entropía electrónica del Berilio	0.00
Entropía electrónica del Bromo	11.53
Entropía electrónica del Carbono	0.00
Entropía electrónica del Hidrógeno	0.00

Tabla 7: Entropía electrónica para varios elementos

Continuando con el planteamiento la ecuación 17, podemos calcular la energía libre de Gibbs asociada a dicha función de partición.

Energía Libre De Gibbs	Valor (J/mol*K)
Gibbs electrónica del Helio	2478.90
Gibbs electrónica del Neón	2478.90
Gibbs electrónica del Aluminio	760.66
Gibbs electrónica del Bario	2478.90
Gibbs electrónica del Argón	2478.90
Gibbs electrónica del Berilio	2478.90
Gibbs electrónica del Bromo	-957.58
Gibbs electrónica del Carbono	2478.90
Gibbs electrónica del Hidrógeno	2478.90

Tabla 8: Energía Libre de Gibbs electrónica para varios elementos

Ahora bien la energía interna como se menciona en la ecuación 13 la energía interna que aporta la función de partición electrónica es 0.

$$U_{ele} = 0 \quad (21)$$

### 3 Combinación de las Funciones de partición Translacional y Electrónica

Haciendo uso de la ecuación 10, es posible determinar la contribución a la entropía proveniente de la función de partición tanto transnacional como electrónica a la vez logrando reducir el porcentaje esto debido a la modificación que hace la definición que se obtiene al juntar las funciones de partición como se observo en la ecuación 9.

Entropía de cada átomo	Valor (J/mol*K)	Valor en la literatura (J/mol*K)	% Error
Entropía con ambas funciones de partición del Helio	126.05	126.15	0.08%
Entropía con ambas funciones de partición del Neón	146.22	146.33	0.08%
Entropía con ambas funciones de partición del Aluminio	155.61	164.54	5.42%
Entropía con ambas funciones de partición del Bario	170.14	170.24	0.06%
Entropía con ambas funciones de partición del Argón	154.73	154.84	0.07%
Entropía con ambas funciones de partición del Berilio	136.16	136.27	0.08%
Entropía con ambas funciones de partición del Bromo	183.55	175.02	4.88%
Entropía con ambas funciones de partición del Carbono	139.75	158.10	11.62%
Entropía con ambas funciones de partición del Hidrógeno	108.85	114.71	5.10%

Tabla 9: Entropía utilizando ambas funciones de partición

De la misma forma el calculo de la energía libre de Gibbs es posible calcularla mediante la ecuación 19 permitien-  
donos obtener los siguientes resultados:

Energía Libre de Gibbs de cada átomo	Valor (J/mol)
Gibbs con ambas funciones de partición del Helio	106828.45
Gibbs con ambas funciones de partición del Neón	100813.47
Gibbs con ambas funciones de partición del Aluminio	98015.41
Gibbs con ambas funciones de partición del Bario	93682.54
Gibbs con ambas funciones de partición del Argón	98275.01
Gibbs con ambas funciones de partición del Berilio	103811.79
Gibbs con ambas funciones de partición del Bromo	89682.87
Gibbs con ambas funciones de partición del Carbono	102743.12
Gibbs con ambas funciones de partición del Hidrógeno	111956.33

Tabla 10: Energía Libre de Gibbs utilizando ambas funciones de partición

Y recapitulando lo obtenido en la energía interna tanto de la parte translacional como en la electrónica, es lógico deducir que la energía interna total es igual a la calculada mediante el uso de la función de partición translacional, obteniendo:

$$U_{trans,ele} = 3718.35J \quad (22)$$

## Referencias

[1] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, 2010, Oxford.

[2] J. David, *Termodinámica estadística para ciencias e ingeniería.*, Editorial Eafit, 2019, Medellín.

## Apendices

### Código

Es necesario colocar el archivo .f95 en una carpeta específica para asegurarse de que los archivos generados, como values.txt, se guarden en el lugar correcto. Si no se especifica la ubicación, los archivos podrían guardarse en una ubicación predeterminada o en la misma carpeta que el archivo .f95.

Para definir la ruta en la que se guardarán los archivos, puedes crear el archivo values.txt manualmente en la ubicación deseada y luego especificar esa ruta en tu código .f95 al abrir o guardar archivos. Por ejemplo, si deseas que values.txt se guarde en una carpeta llamada "datos", la ruta en tu código podría verse así:

```
open( unit=10, file='datos/values.txt', status='unknown' )
```

Esto asegurará que los archivos se guarden en la carpeta "datos" dentro de la carpeta actual.

[Codigo con el que se realizaron los calculos](#)