

# Gas ideal monoatómico

Para un sistema de  $N$  partículas indistinguibles,

$$Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}$$

donde  $q(V, T) = q^{\text{traslacional}} q^{\text{electrónica}} q^{\text{nuclear}}$

Un gas monoatómico tiene grados de libertad traslacional, electrónica y nuclear.

La función de partición traslacional

Para una partícula dentro de una caja

$$n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

con  $n = 1, 2, 3, \dots$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

$$q^{\text{traslacional}} = \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} e^{-\beta E_{n_x n_y n_z}} = \sum_{n_x, n_y, n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}$$

(considerando que sean independientes)

$$q_{\text{translacional}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-(\beta h^2/8ma^2)n_x^2} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-(\beta h^2/8ma^2)n_y^2} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-(\beta h^2/8ma^2)n_z^2}$$

$$q_{\text{translacional}} = \left( \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta h^2}{8ma^2} n^2} \right)^3$$

Como la diferencia de energía es pequeña cambiamos la sumatoria,

$$q_{\text{translacional}} = \left( \int_0^{\infty} e^{-\beta h^2 n^2 / 8ma^2} dn \right)^3$$

$$q_{\text{translacional}} = \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta h^2 / 8ma^2}} \right)^3 = \left( \frac{8\pi ma^2}{\beta h^2} \right)^{3/2} = \left( \frac{2\pi mKT}{h^2} \right)^{3/2} \checkmark$$

$$q_{\text{translacional}} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi mKT}}$$

donde  $\Lambda$  es la longitud de onda térmica de De Broglie.

Energía traslacional

$$\langle \epsilon \rangle = kT^2 \left( \frac{\partial \ln q^{\text{traslacional}}}{\partial T} \right)_V$$

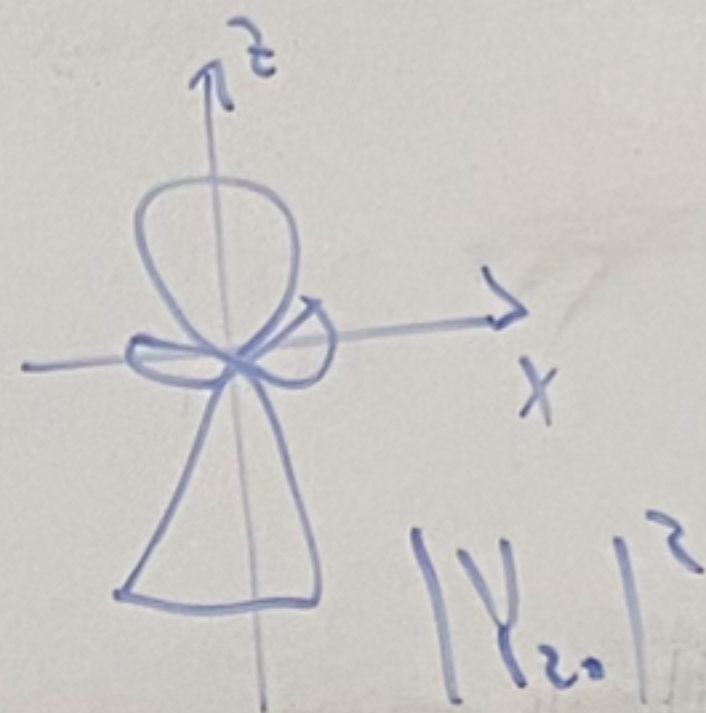
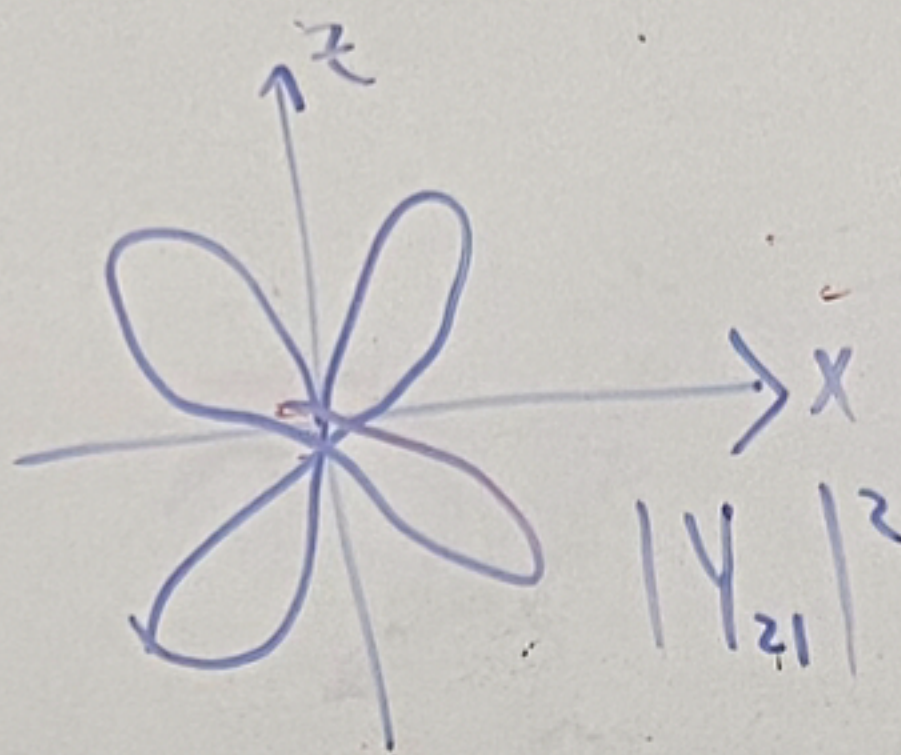
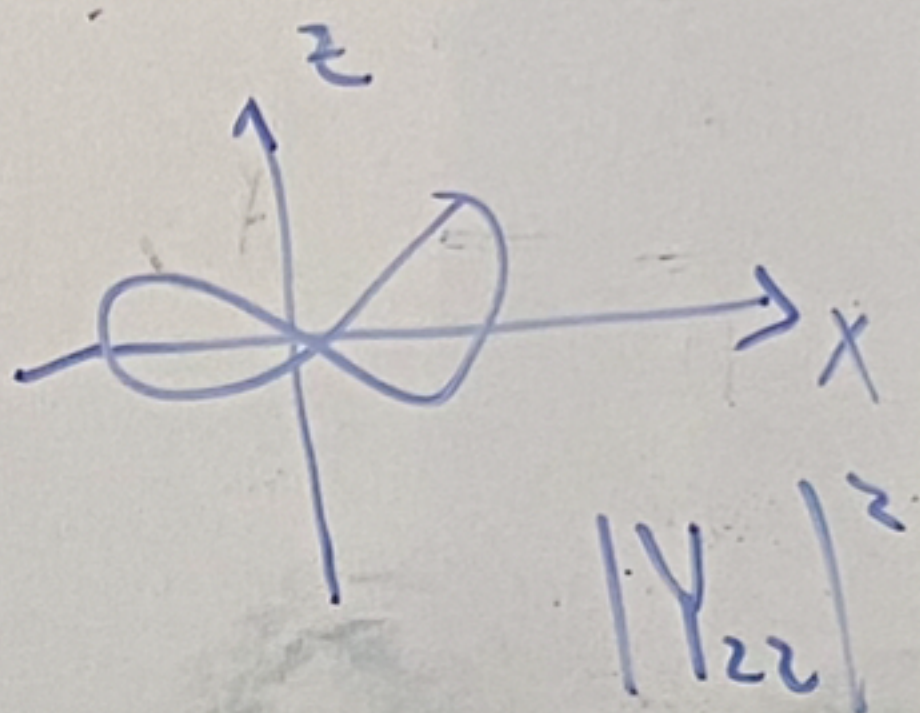
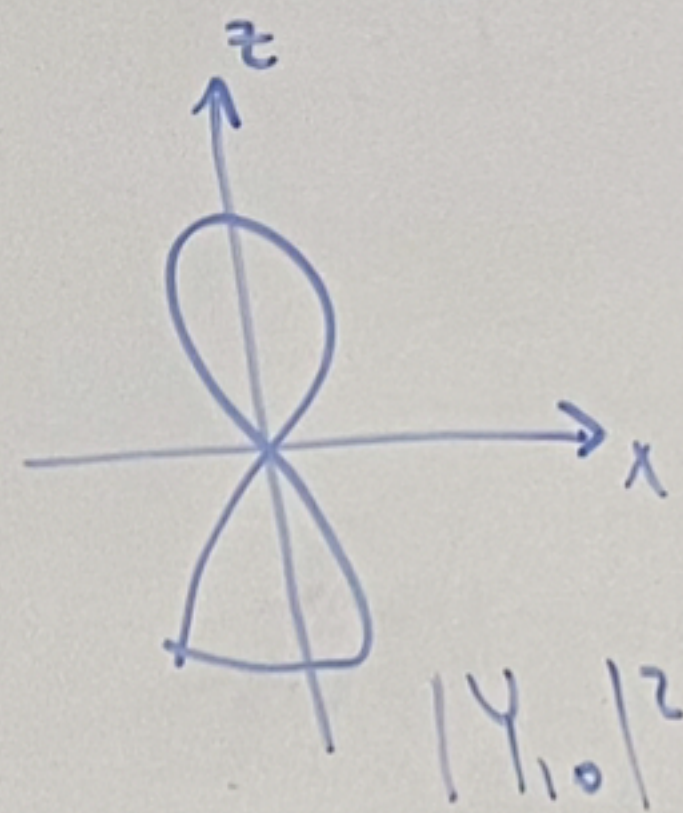
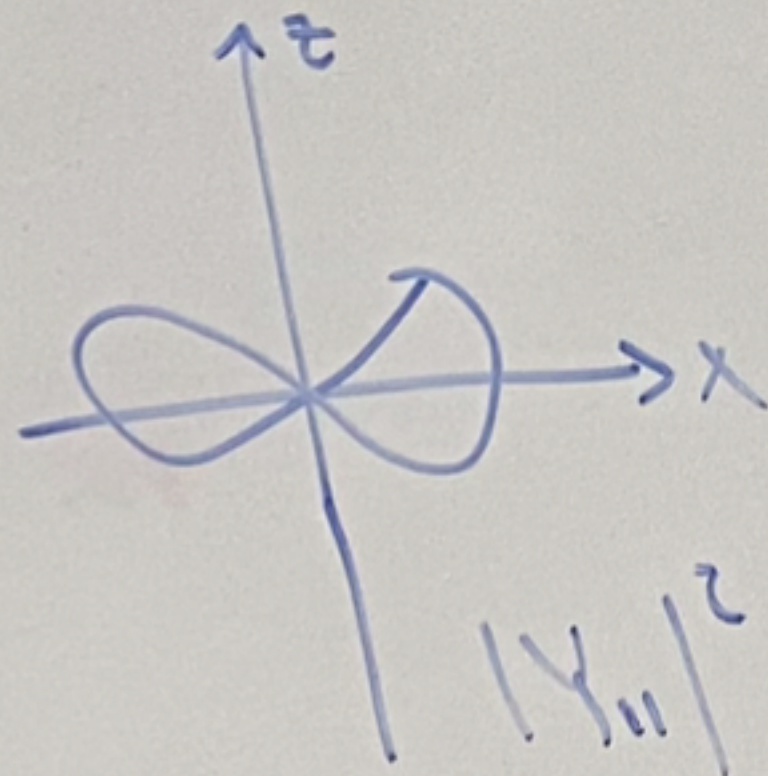
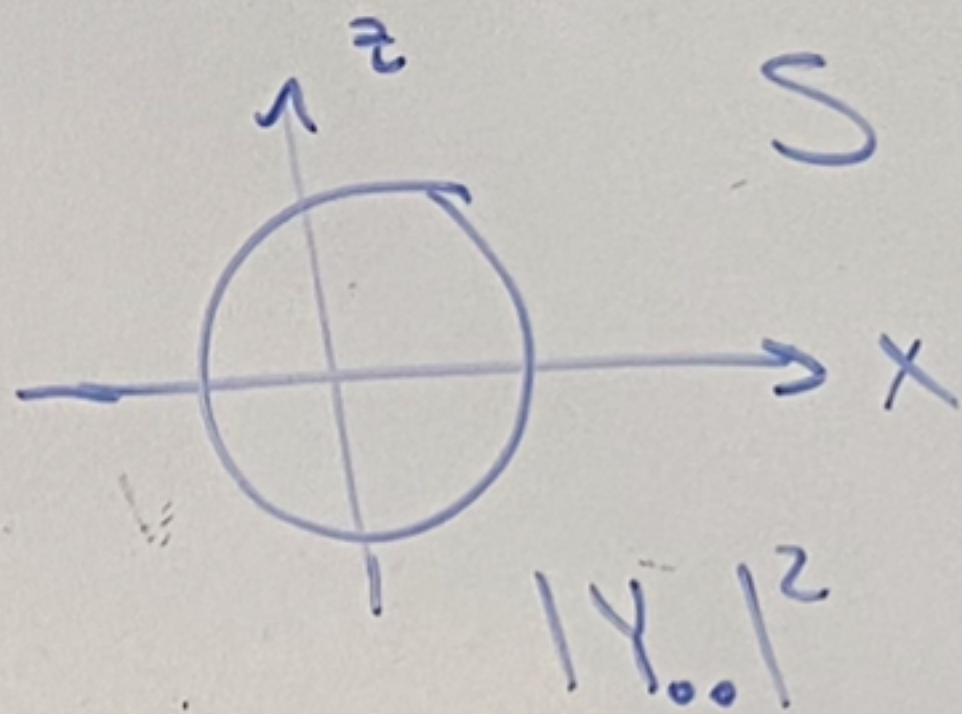
$$\langle \epsilon \rangle = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \Big|_V$$

$$= kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ \ln \left( \frac{2\pi m k}{h^2} \right)^{3/2} V + \frac{3}{2} \ln T \right]$$

$$= kT^2 \left( \frac{3}{2T} \right) = \frac{3kT}{2}$$

$$\bar{\epsilon}_{\text{traslacional}} = \frac{3}{2} kT$$

Contribución electrónica



# Tabla: Estudios de energía atómica

Átomo	Configuración del electrón	Término del símbolo	Degenerancia $g = 2J + 1$	Energía (eV)
H	1s	$2S_{1/2}$	2	0
	2s	$2P_{1/2}$	2	10.2
	2p	$2S_{1/2}$	2	
	2p	$2P_{3/2}$	4	
He	$1s^2$	$1S_0$	1	
	$1s2s$	$3S_1$	3	19.82
		$1S_0$	1	
Li	$1s^2 2s$	$2S_{1/2}$	2	1.85
	$1s^2 2p$	$2P_{1/2}$	2	
		$2P_{3/2}$	4	
		$2S_{1/2}$	2	
O	$1s^2 2s^2 2p^4$	$3P_2$	5	0.02
		$3P_1$	3	0.03
		$3P_0$	1	1.97
		$1D_2$	5	4.19
		$1S_0$	1	

- 1s
- 2s 2p
- 3s 3p 3d
- 4s 4p 4d
- 5s 5p 5d 5f

$$q_{\text{electrónica}} = \sum W_i e^{-\beta E_i}$$

$W_i$ : degenerancia y  $E_i$  es el  $i$ -ésimo nivel electrónico

# Gas ideal monoatómico

Se discutieron los estados de energía atómica para los elementos H, He, Li y O.

$1S_0$  (singlete S) ;  $2P_{3/2}$  (doblete P)

$2S_{1/2}$  (doblete S) ;  $2P_{1/2}$  (doblete P)

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

$$q = q^{\text{transl.}} q^{\text{electrónica}} q^{\text{nuclear}}$$

$$q^{\text{transl.}} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$\text{con } \Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k T}}$$

(longitud de onda de De Broglie)

$$\bar{\epsilon} = \langle \epsilon \rangle = kT^2 \left( \frac{2 \ln q^{\text{transl.}}}{2T} \right) = \frac{3}{2} kT$$

La función de partición electrónica

$$q^{\text{elect.}} = \sum W_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

$W_i$ : degeneración

$\epsilon_i$ : energía del  $i$ -ésimo nivel electrónico

Fijamos por convención  $\epsilon_1 = 0$  (medimos el resto de las energías en términos del estado de crecimiento (base)).

$$q_{\text{total}} = W_{e1} + W_{e2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}} + W_{e3} e^{-\beta \Delta \epsilon_{13}} + \dots$$

$\Delta \epsilon_{ij} = \epsilon_j - \epsilon_i$  ( $\sim eV$ ) y  $\beta \Delta \epsilon$  es muy grande y solo contribuye en el primer término.

$$q_{\text{total}} = W_{e1} + W_{e2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}}$$

De la tabla calculamos la fracción de átomos de Helio en el estado triple más bajo ( $3S_1$ ),

$$f_2 = \frac{W_{e2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}}}{W_{e1} + W_{e2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}} + W_{e3} e^{-\beta \Delta \epsilon_{13}} + \dots} = \frac{3 e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}}}{1 + 3 e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}} + W_{e3} e^{-\beta \Delta \epsilon_{13}} + \dots}$$

En  $T = 3000^\circ K$  se tiene  $\beta \Delta \epsilon_{12} = \frac{10.2 \text{ eV}}{25.7 \times 10^{-3} \text{ eV}} = 770 \sim 10^3$

y  $f_2 \approx 10^{-334}$

$e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}} \sim 0$  y aún en  $T = 3000^\circ K$ ,  $f_2 \approx 10^{-33}$

$1 \text{ eV} = 8065.73 \text{ cm}^{-1}$

Escribimos la función de partición electrónica como  
 $q_{\text{elect.}}(T) \approx W_{e1} + W_{e2} e^{-\beta \Delta E_{12}}$  (excepto en hidrógeno)

Contribución nuclear

$$q_{\text{nuclear}} = W_{n1} + W_{n2} e^{-\beta \Delta E_{12}} + \dots$$

en este caso  $\Delta E_{12} \sim 10^3 \text{ eV}$  y  $e^{-\beta \Delta E_{12}} \rightarrow 0$

La única manera de que  $\beta \Delta E_{12} \sim 1$  es si  $T \sim 10^8 \text{ K}$

La función de partición completa del gas ideal monoatómico es,

$$Q = \frac{(q_{\text{transl.}} q_{\text{elect.}} q_{\text{nuc.}})^N}{N!}$$

donde  $q_{\text{transl.}} = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda^3}$

$$q_{\text{elect.}} = W_{e1} + W_{e2} e^{-\beta \Delta E_{12}} + \dots$$

$$q_{\text{nuc.}} = W_{n1} + \dots$$

La energía libre de Helmholtz es,  
 $A(N, V, T) = -kT \ln Q = -NkT \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N} \right]$

$-NkT \ln (w_{e1} + w_{e2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}})$

↑  
 desde  $\ln$  →  $\left[ -NkT \ln (w_{e1}) \right]$

$$\ln N! = N \ln N - N = N \ln N - N \ln e = N \ln \left( \frac{N}{e} \right)$$

La energía de un gas ideal es,

$$E = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$$

$$E = kT^2 \left[ \frac{3N}{2T} + \frac{N w_{e2} \Delta \epsilon_{12} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}}}{(w_{e1} + w_{e2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}}) kT^2} + \dots \right]$$

$$E = \underbrace{\frac{3}{2} NkT}_{\text{Energía cinética}} + \frac{N w_{e2} \Delta \epsilon_{12} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}}}{w_{e1} + w_{e2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}}}$$

$\frac{2(10.2 \text{ eV}) e^{-10^3}}{2 + 8 e^{-10^3}} \rightarrow 0$

La presión es,

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T}$$

$$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N, T} = - \frac{\partial}{\partial V} \left\{ -NkT \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N} \right] - NkT \ln (w_{e1} + w_{e2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}}) \right\}$$

$$P = \frac{NkT}{V}$$



La entropía es,

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

$$S = -\frac{A}{T} + \frac{E}{T} = Nk \ln \left[ \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N} \right] + Nk \ln (w_{el} + w_{el} e^{-\beta \epsilon_{el}}) \\ + \frac{5}{2} Nk + \frac{N w_{el} \epsilon_{el} e^{-\beta \epsilon_{el}}}{T (w_{el} + w_{el} e^{-\beta \epsilon_{el}})}$$

$$S = Nk \ln \left[ \left( \frac{2\pi m kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N} \right] + S_{\text{electronic}}$$

ecuación de Sackur-Tetrode

El potencial químico es,

$$\mu = -kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V, T}$$

$$\mu = -kT \frac{\partial}{\partial N} \left( \ln \frac{q^N}{N!} \right) = -kT \frac{\partial}{\partial N} (N \ln q - N \ln N + N)$$

$$= -kT (\ln q - \ln N - 1 + 1)$$

$$= -kT \ln (q/N)$$

$$\begin{aligned}
 -\frac{\mu}{kT} &= \ln(q/N) = \ln\left(\frac{q_{\text{trans.}}}{N}\right) + \ln(q_{\text{el.}} \cdot q_{\text{rot.}}) \\
 &= \ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N}\right] + \ln(q_{\text{el.}} \cdot q_{\text{rot.}}) \\
 &= \ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{kT}{P}\right] + \ln(q_{\text{el.}} \cdot q_{\text{rot.}}) \\
 &= \ln\left(\frac{kT}{\Lambda^3}\right) - \ln P + \ln(q_{\text{el.}} \cdot q_{\text{rot.}}) \\
 &= -\mu(T) - \ln P
 \end{aligned}$$

$$\therefore \frac{\mu}{kT} = \mu(T) + \ln P$$

En resumen:

$$E = \frac{3}{2} NkT$$

$$A = -NkT \ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V_e}{N}\right]$$

$$S = Nk \ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V_e}{N}\right]$$

$$H = E + PV = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT$$

$$G = H - TS = \frac{5}{2} NkT - NkT \ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V_e}{N}\right]$$

$$= -NkT \ln\left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{V}{N}\right]$$

Capacidad calórica:  $C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} Nk = \frac{1}{kT} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)$

$$\frac{\sigma_E}{E} = \frac{\sqrt{kT^2 C_V}}{\frac{3}{2} NkT} = \sqrt{\frac{kT^2 \cdot \frac{3}{2} Nk}{(\frac{3}{2} Nk)^2 kT^2}} = \sqrt{\frac{2}{3N}}$$

(Para un mol)  
 $\sim 1.05 \times 10^{-12}$